



TESIS- SK142502

**SINTESIS Al-Uio-66-NH<sub>2</sub> DENGAN MODULATOR  
ASAM ASETAT DAN AKTIVITASNYA SEBAGAI  
KATALIS PADA REAKSI ESTERIFIKASI PFAD  
(*Palm Fatty Acid Distillate*) DENGAN METANOL**

EMBUN RACHMA HAQIQI  
NRP. 1413 2012 03

DOSEN PEMBIMBING  
Dra. Ratna Ediati, M.S, Ph.D

PROGRAM MAGISTER  
BIDANG KEAHLIAN KIMIA ANORGANIK  
JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2016





THESIS - SK142502

**SYNTHESIS Al-Uio-66-NH<sub>2</sub> WITH ACETIC ACID  
MODULATOR AND ITS ACTIVITY AS CATALYST  
FOR ESTERIFICATION REACTION OF PFAD  
(*Palm Fatty Acid Distillate*) WITH METHANOL**

EMBUN RACHMA HAQIQI  
NRP. 1413 2012 03

DOSEN PEMBIMBING  
Dra. Ratna Edianti, M.S, Ph.D

MASTER DEGREE PROGRAM  
INORGANIC CHEMISTRY  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCE  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2016



## LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar

Magister Sains (M.Si)

Di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Oleh:

**EMBUN RACHMA HAQIQI**

**NRP. 1413 201 203**

Tanggal Ujian : 11 Februari 2016

Periode Wisuda : Maret 2016

Disetujui Oleh:

1.

**Dra. Ratna Edianti, M.S, Ph.D**  
**NIP. 19600622 198603 2 002**

(Pembimbing)

2.

**Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc**  
**NIP. 19710616 199703 1 002**

(Penguji)

3.

**Prof. Dr. Taslim Ersam, M.S**  
**NIP. 19520816 197903 1 004**

(Penguji)

**Direktur Program Pascasarjana,**



**Prof. Ir. Djauhar Manfaat, M.Sc, Ph.D**  
**NIP. 19601202 198701 1 001**



# SINTESIS Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> DENGAN MODULATOR ASAM ASETAT DAN AKTIVITASNYA SEBAGAI KATALIS PADA REAKSI ESTERIFIKASI PFAD (*Palm Fatty Acid Distillate*) DENGAN METANOL

Nama mahasiswa : Embun Rachma Haqiqi  
NRP : 1413 201 203  
Dosen Pembimbing : Dra. Ratna Ediati, M.S, Ph.D

## ABSTRAK

Pada penelitian ini UiO-66-NH<sub>2</sub> telah disintesis dengan penambahan ion Al<sup>3+</sup> pada rasio mol Zr/Al sebesar 0,3 dan 0,5 serta modulator asam asetat dengan rasio mol ligan/modulator 1:30, 1:50, dan 1:100 secara solvotermal pada suhu 120°C selama 24 jam. Hasil XRD memperlihatkan bahwa Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100 memiliki kristalinitas tertinggi. Spektrum FTIR UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan penambahan ion Al<sup>3+</sup> dan asam asetat mirip dengan spektrum UiO-66-NH<sub>2</sub>. Hasil SEM menunjukkan Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100 memiliki morfologi kubus dan lebih teratur daripada UiO-66-NH<sub>2</sub>. Keberadaan ion Al<sup>3+</sup> ditunjukkan oleh hasil SEM-EDX. Berdasarkan hasil adsorpsi desorpsi N<sub>2</sub>, UiO-66-NH<sub>2</sub> memiliki luas permukaan tertinggi yaitu 532,556 m<sup>2</sup>/g. Hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol pada rasio minyak:alkohol 1:30 dalam waktu 3 jam memberikan konversi FFA sebesar 73,10% dengan katalis Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>. Pada kondisi yang sama, konversi FFA mencapai 81,80% pada reaksi esterifikasi dengan katalis UiO-66-NH<sub>2</sub>. Berdasarkan hasil analisis dengan *Gas Chromatography* (GC), kandungan metil ester sebesar 92% diberikan oleh reaksi dengan katalis Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>.

**Kata kunci :** Metal Organik Framework, Al-UiO-66-NH<sub>2</sub>, modulator, solvotermal, reaksi esterifikasi.



# SYNTHESIS Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> WITH ACETIC ACID MODULATOR AND ITS ACTIVITY AS CATALYST FOR ESTERIFICATION REACTION OF PFAD (*Palm Fatty Acid Distillate*) WITH METHANOL

Name : Embun Rachma Haqiqi  
NRP : 1413 201 203  
Supervisor : Dra. Ratna Edianti, M.S, Ph.D

## ABSTRACT

UiO-66-NH<sub>2</sub> have been successfully synthesized by solvothermal method at 120°C for 24 hours with the addition of Al<sup>3+</sup> ions with molar ratio of Zr/Al i.e. 0,3 and 0,5 and acetic acid modulator with molar ratio of ligand/modulator i.e. 1:30, 1:50, and 1:100. XRD result showed that Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100 has the highest crystallinity. FTIR spectrum of UiO-66-NH<sub>2</sub> with addition of Al<sup>3+</sup> ions and acetic acid was similar to that of UiO-66-NH<sub>2</sub> spectrum. SEM result showed that Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100 has cubic and more regular morphology compared to UiO-66-NH<sub>2</sub>. The existence of Al<sup>3+</sup> ions was showed by SEM-EDX result. According to N<sub>2</sub> adsorption-desorption result, UiO-66-NH<sub>2</sub> has the highest surface area i.e. 532,556 m<sup>2</sup>/g. Esterification reaction of PFAD with methanol with molar ratio of oil to alcohol 1:30 for 3 hours has FFA conversion of 73,10% with Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> as catalyst. In the same condition, the conversion of FFA was up to 81,80% for esterification reaction with UiO-66-NH<sub>2</sub>. Based on analysis using *Gas Chromatography* (GC), methyl ester content was 92% for esterification reaction with Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>.

**Key words** : Metal Organic Frameworks, Al-UiO-66-NH<sub>2</sub>, modulator, solvothermal, esterification reaction.



## KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT, yang telah melimpahkan rahmat dan inayahNya sehingga penulis dapat menyelesaikan Tesis dengan judul "Sintesis Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan Modulator Asam Asetat dan Aktivitasnya sebagai Katalis pada Reaksi Esterifikasi PFAD (*Palm Fatty Acid Distillate*) dengan Metanol". Naskah Tesis ini disusun untuk memenuhi nilai mata kuliah Tesis.

Penyusunan Tesis ini dapat terselesaikan berkat adanya kerja sama dari berbagai pihak. Oleh karena itu, pada kesempatan ini penulis ingin menyampaikan terima kasih kepada:

1. Dra. Ratna Ediaty, M.S, Ph.D selaku Dosen Pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama penelitian dan penyusunan Tesis ini.
2. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Si selaku ketua Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
3. Prof. Dr. Mardi Santoso selaku Kaprodi S2 Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
4. Bapak Lukman Atmaja, Ph.D selaku ketua laboratorium Kimia Material dan Energi.
5. Seluruh dosen dan karyawan Jurusan Kimia FMIPA ITS atas segala dedikasinya.
6. Keluarga tercinta terutama orang tua yang selalu memberi dukungan, doa, dan semangat.
7. Teman-teman seperjuangan Prodi Pascasarjana kimia angkatan 2013 dan 2014 yang telah memberikan banyak pembelajaran, masukan, dan motivasi selama menempuh masa perkuliahan maupun dalam penyelesaian penelitian ini.
8. Serta semua pihak yang telah membantu dalam penulisan Tesis ini.



Penulis menyadari bahwa Tesis ini tidak lepas dari kekurangan dan masih jauh dari sempurna, oleh sebab penulis terbuka terhadap saran dan kritik yang membangun. Semoga Tesis ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, Januari 2016

Penulis



## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL</b>	<b>i</b>
<b>LEMBAR PENGESAHAN</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRAK</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>v</b>
<b>KATA PENGANTAR</b>	<b>vi</b>
<b>DAFTAR ISI</b>	<b>viii</b>
<b>DAFTAR GAMBAR</b>	<b>xi</b>
<b>DAFTAR TABEL</b>	<b>xiv</b>
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b>	<b>xvii</b>
<b>BAB 1 PENDAHULUAN</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Batasan Masalah	4
1.5 Manfaat Penelitian	5
<b>BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA</b>	<b>7</b>
2.1 Metal Organic Framework (MOF)	7
2.2 UiO-66 ( <i>Universitetet i Oslo</i> )	9
2.2.1 Struktur UiO-66	10
2.2.2 Sifat UiO-66	11
2.3 Sintesis UiO-66	14
2.3.1 Metode Solvothermal	14
2.3.2 Metode Penambahan Ligan Tersubstitusi	15
2.3.3 Metode Penambahan Logam	15
2.3.4 Metode Penambahan Modulator	16
2.4 Aplikasi UiO-66 sebagai katalis	18
2.5 Reaksi Esterifikasi <i>Palm Fatty Acid Distillate</i> (PFAD)	22
2.5.1 Reaksi Esterifikasi	22
2.5.2 <i>Palm Fatty Acid Distillate</i> (PFAD)	23



2.5.3	Reaksi Esterifikasi dengan UiO-66	24
2.5.4	Faktor-faktor yang Mempengaruhi Reaksi Esterifikasi	26
2.6	Instrumentasi	26
2.6.1	<i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	27
2.6.2	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (FTIR)	29
2.6.3	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	30
2.6.4	Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen	31
2.6.5	<i>Gas Chromatography</i> (GC)	33
<b>BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN</b>		<b>35</b>
3.1	Alat dan Bahan	35
3.1.1	Alat	35
3.1.2	Bahan	35
3.2	Prosedur Kerja	35
3.2.1	Sintesis Al-UiO-66-NH <sub>2</sub>	35
3.2.2	Sintesis Al-UiO-66-NH <sub>2</sub> dengan Modulator	36
3.2.3	Esterifikasi PFAD dengan metanol	36
3.3	Karakterisasi Padatan	38
3.3.1	<i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	38
3.3.2	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (FTIR)	38
3.3.3	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	38
3.3.4	Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen	39
3.4	Perhitungan	39
<b>BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN</b>		<b>41</b>
4.1	Hasil Sintesis	41
4.1.1	Sintesis Al-UiO-66-NH <sub>2</sub>	41
4.1.2	Sintesis Al-UiO-66-NH <sub>2</sub> dengan Asam Asetat	43
4.2	Hasil Karakterisasi	46
4.2.1	<i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	47
4.2.2	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (FTIR)	51
4.2.3	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	54







## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur (a) UiO-66, (b) UiO-67, dan (c) UiO-68	10
Gambar 2.2	Struktur UiO-66 (a) kluster SBU, (b) SBU dengan 12 ligan BDC, (c) <i>octahedral cage</i> , (d) <i>tetrahedral cage</i> , dan (e) framework dengan polihedra SBU	10
Gambar 2.3	(kiri) Struktur UiO-66, menunjukkan <i>fcc</i> kluster oktahedral Zr terhubung dengan 12 jembatan BDC. (kanan) Kekosongan koordinasi Zr muncul ketika jembatan hilang	11
Gambar 2.4	Skema sintesis MOF dengan metode solvotermal	14
Gambar 2.5	Reaksi sintesis UiO-66 dengan metode solvotermal	14
Gambar 2.6	Proses pembentukan sisi aktif	16
Gambar 2.7	Skema kontrol nukleasi oleh modulator	17
Gambar 2.8	Skema kontrol morfologi oleh modulator	18
Gambar 2.9	Esterifikasi asam laurat dengan metanol pada 78 °C dengan katalis (1) UiO-66-NH <sub>2</sub> , (2) UiO-66, (3) ZrCp <sub>2</sub> C1 <sub>2</sub> , (4) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , dan (5) Zr(acac) <sub>4</sub>	22
Gambar 2.10	Reaksi esterifikasi asam karboksilat dengan alkohol	22
Gambar 2.11	Mekanisme reaksi esterifikasi	25
Gambar 2.12	Kurva konversi FFA terhadap (a) jumlah alkohol:PFAD, (b) jumlah katalis, (c) suhu, dan (d) waktu reaksi	26
Gambar 2.13	Prinsip dasar difraksi sinar-X	28
Gambar 2.14	Difraktogram UiO-66	29
Gambar 2.15	Spektrum FTIR UiO-66	30
Gambar 2.16	Hasil SEM UiO-66	31
Gambar 2.17	Tipe grafik isotermal adsorpsi-desorpsi	32
Gambar 2.18	Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi N <sub>2</sub> dari UiO-66	32
Gambar 2.19	Kromatogram (a) standar FAME dan (b) produk esterifikasi	35
Gambar 3.1	Reaktor untuk reaksi esterifikasi	39
Gambar 4.1	Padatan hasil sintesis a) UiO-66-NH <sub>2</sub> , b) Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> , dan c) Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	42



Gambar 4.2	Endapan Al-UiO-66-NH <sub>2</sub> dalam DMF dengan variasi ligan/modulator a) tanpa modulator, b) 1:30, c) 1:50, dan d) 1:100	44
Gambar 4.3	Padatan hasil sintesis Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> dengan rasio ligan/modulator a) tanpa modulator, b) 1:30, c) 1:50, dan d) 1:100	44
Gambar 4.4	Padatan hasil sintesis Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub> dengan rasio ligan/modulator a) tanpa modulator, b) 1:30, c) 1:50, dan d) 1:100	45
Gambar 4.5	Difraktogram sampel a) UiO-66-NH <sub>2</sub> dan Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> , dengan rasio ligan/modulator b) tanpa modulator, c) 1:30, d) 1:50, serta e) 1:100	48
Gambar 4.6	Difraktogram sampel a) UiO-66-NH <sub>2</sub> dan Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub> , dengan rasio ligan/modulator b) tanpa modulator, c) 1:30, d) 1:50, serta e) 1:100	50
Gambar 4.7	FTIR sampel UiO-66-NH <sub>2</sub> , Al(0,3)- UiO-66-NH <sub>2</sub> , dan Al(0,5)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	52
Gambar 4.8	Foto SEM dari Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55
Gambar 4.9	Foto SEM dari UiO-66-NH <sub>2</sub>	55
Gambar 4.10	SEM-EDX dari UiO-66-NH <sub>2</sub>	56
Gambar 4.11	Foto SEM dari Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	57
Gambar 4.12	SEM-EDX dari Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	58
Gambar 4.13	Foto SEM Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	59
Gambar 4.14	SEM-EDX Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	59
Gambar 4.15	Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi sampel UiO-66-NH <sub>2</sub>	61
Gambar 4.16	Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> tanpa dan dengan asam asetat	62
Gambar 4.17	Distribusi ukuran pori Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> tanpa dan dengan asam asetat	65
Gambar 4.18	Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub> , tanpa dan dengan asam asetat	66
Gambar 4.19	Distribusi ukuran pori Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub> tanpa dan	



	dengan asam asetat	67
Gambar 4.20	Biodiesel hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol serta katalis Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> dengan rasio a) 1:20, b) 1:25, dan c) 1:30	68
Gambar 4.21	Diagram konversi FFA hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol dan katalis Al(0,5)- UiO-66-NH <sub>2</sub>	69
Gambar 4.22	Diagram konversi FFA hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol dan katalis hasil sintesis	70
Gambar 4.23	Diagram yield hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol serta katalis UiO-66-NH <sub>2</sub> , Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> , dan Al(0,5)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	71
Gambar 4.24	Hasil analisis GC reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol serta katalis a) UiO-66-NH <sub>2</sub> , b) Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> , dan c) Al(0,5)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	72
Gambar 4.25	Diagram distribusi hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol serta katalis a) UiO-66-NH <sub>2</sub> , b) Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	73
Gambar 4.26	Mekanisme reaksi esterifikasi dengan katalis Al-UiO-66-NH <sub>2</sub>	75
Gambar A.1	Bagan prosedur sintesis Al-UiO-66-NH <sub>2</sub>	89
Gambar A.2	Bagan prosedur sintesis Al-UiO-66-NH <sub>2</sub> dengan modulator	91
Gambar A.3	Bagan prosedur reaksi esterifikasi	93
Gambar C.1	Kurva kalibrasi standar metil heksanoat	117
Gambar C.2	Kurva kalibrasi standar metil oktanoat	117
Gambar C.3	Kurva kalibrasi standar metil nonanoat	117
Gambar C.4	Kurva kalibrasi standar metil laurat	118
Gambar C.5	Kurva kalibrasi standar metil miristat	118
Gambar C.6	Kurva kalibrasi standar metil palmitat	118
Gambar C.7	Kurva kalibrasi standar metil heptadekanoat	119
Gambar C.8	Kurva kalibrasi standar metil arakhidat	119



## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Struktur, sifat, dan aplikasi MOF	9
Tabel 2.2	Luas permukaan dan volume pori	13
Tabel 2.3	Pengaruh penambahan logam lain pada sintesis UiO-66	13
Tabel 2.4	Perbandingan kondisi sintesis UiO-66 dengan metode solvotermal	15
Tabel 2.5	Pengaruh modulator pada pembentukan UiO-66	16
Tabel 2.6	Aktivitas UiO-66 sebagai katalis reaksi sintesis jasminaldehid	19
Tabel 2.7	Epoksidasi alkena dengan katalis UiO-66	20
Tabel 2.8	Siklisasi sitronelal dengan katalis UiO-66	20
Tabel 2.9	Konversi FFA hasil reaksi esterifikasi PFAD dan metanol	24
Tabel 2.10	Konversi FFA hasil reaksi esterifikasi PFAD dan metanol	24
Tabel 4.1	Persentase kristalinitas dari sampel UiO-66-NH <sub>2</sub> serta Al(0,5)- UiO-66-NH <sub>2</sub> tanpa dan dengan asam asetat	49
Tabel 4.2	Persentase kristalinitas dari sampel UiO-66-NH <sub>2</sub> serta Al(0,3)- UiO-66-NH <sub>2</sub> tanpa dan dengan asam asetat	51
Tabel 4.3	Data bilangan gelombang (cm <sup>-1</sup> ) pada sampel UiO-66-NH <sub>2</sub> , Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub> , dan Al(0,5)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	53
Tabel 4.4	Komposisi % berat hasil analisis dengan SEM-EDX	60
Tabel 4.5	Data adsorpsi-desorpsi N <sub>2</sub> Al-(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> tanpa dan dengan asam asetat	63
Tabel 4.6	Data adsorpsi desorpsi N <sub>2</sub> Al-(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub> tanpa dan dengan asam asetat	66
Tabel B.1	Komposisi reaktan pada sintesis Al-UiO-66-NH <sub>2</sub>	96
Tabel B.2	Komposisi reaktan pada sintesis Al-UiO-66-NH <sub>2</sub> dengan modulator	96
Tabel B.3	Komposisi reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol	97
Tabel B.4	Data hasil optimasi reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol dan katalis Al(0,5)- UiO-66-NH <sub>2</sub>	98
Tabel B.5	Data hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol dan katalis hasil sintesis	98
Tabel B.6	Data konversi FFA hasil optimasi reaksi esterifikasi PFAD	



dengan metanol dan katalis Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	99
Tabel B.7 Data konversi FFA hasil optimasi reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol dan katalis hasil sintesis	99
Tabel B.8 Data <i>Gas Chromatography</i> hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol dan katalis hasil sintesis	100
Tabel C.1 Data difraktogram UiO-66-NH <sub>2</sub>	101
Tabel C.2 Data difraktogram Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	101
Tabel C.3 Data difraktogram Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:30	101
Tabel C.4 Data difraktogram Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:50	102
Tabel C.5 Data difraktogram Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	102
Tabel C.6 Data difraktogram Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	102
Tabel C.7 Data difraktogram Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:30	102
Tabel C.8 Data difraktogram Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:50	103
Tabel C.9 Data difraktogram Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	103
Tabel C.10 Data spektrum FTIR UiO-66-NH <sub>2</sub>	103
Tabel C.11 Data spektrum FTIR Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	104
Tabel C.12 Data spektrum FTIR Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	104
Tabel C.13 Data kurva isothermal UiO-66-NH <sub>2</sub>	104
Tabel C.14 Data mesopori BJH UiO-66-NH <sub>2</sub>	105
Tabel C.15 Data mikropori SF UiO-66-NH <sub>2</sub>	105
Tabel C.16 Data kurva isothermal Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	106
Tabel C.17 Data mesopori BJH Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	107
Tabel C.18 Data mikropori SF Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	107
Tabel C.19 Data kurva isothermal Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:50	108
Tabel C.20 Data mesopori BJH Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:50	109
Tabel C.21 Data mikropori SF Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:50	109
Tabel C.22 Data kurva isothermal Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	110
Tabel C.23 Data mesopori BJH Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	111
Tabel C.24 Data mikropori SF Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	111
Tabel C.25 Data kurva isothermal Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	112
Tabel C.26 Data mikropori SF Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	113
Tabel C.27 Data kurva isothermal UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:50	113



Tabel C.28 Data mesopori BJH Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:50 113

Tabel C.29 Data mikropori SF Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:50 114

Tabel C.30 Data kurva isotermal Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100 115

Tabel C.31 Data mesopori BJH Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100 116

Tabel C.32 Data mikropori SF Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100 116

Tabel C.33 Data GC reaksi esterifikasi dengan katalis UiO-66-NH<sub>2</sub> 119

Tabel C.34 Data GC reaksi esterifikasi dengan katalis Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 120

Tabel C.30 Data GC reaksi esterifikasi dengan katalis Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100 120



## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A.1	Diagram Alir Sintesis Al-UiO-66-NH <sub>2</sub>	89
Lampiran A.2	Diagram Alir Sintesis Al-UiO-66-NH <sub>2</sub> dengan Modulator	91
Lampiran A.3	Diagram Alir Reaksi Esterifikasi	93
Lampiran B.1	Perhitungan Sintesis Al-UiO-66-NH <sub>2</sub>	95
Lampiran B.2	Perhitungan Sintesis Al-UiO-66-NH <sub>2</sub> dengan Modulator	96
Lampiran B.3	Perhitungan Reaksi Esterifikasi PFAD dengan metanol	97
Lampiran B.4	Perhitungan Hasil Reaksi Esterifikasi PFAD dengan Metanol	98
Lampiran B.5	Perhitungan Konversi FFA Reaksi Esterifikasi PFAD dengan Metanol	98
Lampiran B.6	Perhitungan Yield Biodiesel	100
Lampiran C.1	Karakterisasi <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	101
Lampiran C.2	Karakterisasi <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>	103
Lampiran C.3	Karakterisasi Adsorpsi Desorpsi Nitrogen	104
Lampiran C.4	Analisis <i>Gas Chromatography</i>	117



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Metal Organik Framework (MOF) merupakan padatan kristalin berpori yang dibentuk oleh ikatan ion logam atau klaster logam okso dan jembatan organik polidentat, membentuk jaringan tiga dimensi berupa pori nanometer teratur dan rongga yang mirip pada zeolit (Cirujano dkk., 2014). Material ini telah banyak diteliti dan dikembangkan karena sifatnya yang menarik seperti luas permukaan yang tinggi, struktur pori teratur, dan struktur yang dapat didesain (Pan dkk., 2006). Mengacu pada kemudahan desain struktur, melalui pemilihan ligan organik dan prekursor logam secara seksama, sejumlah besar topologi dapat dirancang dan disintesis (Wang & Cohen, 2009; Zhang dkk., 2009). Salah satu material yang potensial untuk dikembangkan adalah Zr-MOF.

Material Zr-MOF memiliki SBU (*Secondary Building Units*) yang tersusun dari enam ion zirkonium yang berkoordinasi dengan delapan atom oksigen dan terhubung dengan SBU lain oleh jembatan dikarboksilat (Piszczyk dkk., 2007). Material dengan SBU seperti ini diklasifikasikan sebagai UiO-66, UiO-67, dan UiO-68 tergantung jenis asam dikarboksilat yang digunakan sebagai *linker* (Kim & Cohen, 2012). Afinitas zirkonium yang tinggi terhadap oksigen dan struktur rapat dari SBU menjelaskan kestabilan termal dan kimia yang tinggi. Adapun UiO-66 adalah MOF yang menjanjikan karena alasan kestabilan, tidak terdegradasi asam, dan banyak pelarut yang dapat digunakan. UiO-66 juga dapat dimodifikasi dengan berbagai cara, selama awal sintesis dan paska-sintesis. Hal ini yang membuat UiO-66 sebuah molekul yang dapat dirancang tergantung pada aplikasinya (Peterson dkk., 2013).

Pemilihan metode sintesis MOF penting dilakukan untuk memperoleh karakteristik material yang optimum, seperti volume pori yang besar, luas permukaan yang besar, dan sisi aktif yang banyak. Metode yang bisa digunakan adalah solvotermal (Cavka dkk., 2008), dan *post synthesis modification* (Wang & Cohen, 2009; Zhang dkk., 2009). Metode solvotermal memiliki beberapa



keunggulan yaitu dapat diaplikasikan pada reaksi yang membutuhkan suhu tinggi dan pembentukan morfologi dalam ukuran nano (Dey dkk., 2014).

Karakter MOF yang menarik membuat material ini diaplikasikan untuk banyak hal seperti pada adsorpsi (Chen dkk., 2007; Banerjee dkk., 2008), pemisahan gas (Bux dkk., 2009; Dinca dkk., 2005), penangkap gas CO<sub>2</sub> (Sumida dkk., 2012), penyimpan gas hidrogen (Ren dkk., 2014), medis (Horcajada dkk., 2010), dan katalis (Cirujano dkk., 2014; Vermoortele dkk., 2013). Diantara beberapa aplikasi dari MOF tersebut, yang berpotensi untuk dikembangkan lebih lanjut adalah fungsinya sebagai katalis. Sejauh ini aplikasi UiO-66 dan turunannya dalam bidang katalis adalah pada reaksi kondensasi *cross-aldol* (Vermoortele dkk., 2010), kondensasi Knoevenagel (Yang dkk., 2014), epoksidasi olefin (Tang dkk., 2014), siklisasi sitronelal (Vermoortele dkk., 2012), biodiesel (Cirujano dkk., 2014), oksidasi alkohol Oppenauer (Vermoortele dkk., 2012), dan oksidasi-reduksi fotokatalitik (Shen dkk., 2014). Berdasarkan penelitian, aktivitas katalitik meningkat akibat dehidroksilasi klaster  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$  menjadi  $[\text{Zr}_6\text{O}_6]^{12+}$  yang menunjukkan pembentukan kecacatan kristal yang berhubungan dengan kekosongan jembatan (Cirujano dkk., 2014). Hal tersebut merupakan faktor penentu dari aktivitas katalitik yang tinggi dari UiO-66 sebagai katalis asam Lewis.

Untuk aplikasinya sebagai katalis, aktivitas katalitik UiO-66 dapat ditingkatkan melalui penambahan ligan, penambahan logam, dan penambahan modulator. Cirujano dkk. (2014) menyebutkan bahwa penambahan gugus amino pada UiO-66 menciptakan aktivasi dualisme pada reaksi esterifikasi. Pada UiO-66-NH<sub>2</sub>, situs Zr akan berperan sebagai asam Lewis yang meningkatkan karakter elektrofilik atom karbon karboksilat, sedangkan -NH<sub>2</sub> sebagai basa meningkatkan karakter nukleofilik atom oksigen alkohol. Reaksi esterifikasi asam laurat dan metanol dengan katalis UiO-66 memberikan yield metil ester sebesar 94%, sedangkan dengan katalis UiO-66-NH<sub>2</sub> mencapai lebih dari 99% (Cirujano dkk., 2014).

Peningkatan aktivitas katalitik dari katalis Zr-MOF melalui penambahan ion logam lain dilaporkan oleh Wang dkk. (2013) untuk Re-UiO-67. Penggunaan Re-UiO-67 pada reaksi reduksi fotokatalitik CO<sub>2</sub> menunjukkan aktivitas yang



lebih tinggi daripada UiO-67. Disisi lain, penambahan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pada katalis  $\text{ZrO}_2$  dilaporkan dapat menciptakan interaksi Zr-O-Al yang mampu meningkatkan keasaman oksida logam (Morán-Pineda dkk., 1999). Selanjutnya, Hapsari (2015) melaporkan sintesis UiO-66 dengan penambahan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sebesar 30% untuk menghasilkan Al-UiO-66. Al-UiO-66 tersebut digunakan sebagai katalis pada reaksi esterifikasi PFAD (*Palm Fatty Acid Distillate*) dengan metanol yang memberikan konversi FFA (*Free Fatty Acid*) sebesar 62%, sedikit lebih tinggi dari katalis UiO-66. Pada penelitian lain, penambahan ion logam Zr pada Al-MCM-41 dilaporkan dapat meningkatkan aktivitas katalitik seiring dengan meningkatnya rasio Si/Zr, karena bertambahnya sisi asam Brønsted akibat adanya logam Zr dan pengaruh sisi asam Lewis dari logam Al (Eswaramoorthi dkk., 2004).

Metode sintesis MOF dengan penambahan modulator bertujuan untuk meningkatkan luas permukaan dan sisi aktif (Tsuruoka dkk., 2009). Beberapa modulator yang telah digunakan, meliputi asam format (Zahn dkk., 2014), asam asetat (Schaate dkk. 2011), trifluoroasetat (Vermoortele dkk., 2013), dan asam benzoat (Schaate dkk. 2011), dilaporkan mempengaruhi morfologi, ukuran, dan keteraturan kristal (Ren dkk., 2014). Diantara beberapa jenis modulator tersebut, penambahan modulator asam asetat dan trifluoroasetat pada sintesis UiO-66 menghasilkan katalis UiO-66 dengan aktivitas yang lebih tinggi daripada UiO-66 hasil sintesis tanpa modulator (Vermoortele dkk., 2013). Pada reaksi siklisasi sitronelal dengan katalis UiO-66 dengan penambahan modulator asam asetat dan trifluoroasetat memberikan konversi berturut-turut sebesar 45 dan 61%.

Berdasarkan uraian diatas, pada penelitian ini disintesis Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> (modulator) dari logam Zr, ligan BDC, dan modulator asam asetat dengan metode solvothermal sebagai katalis reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol. Rasio ligan BDC-NH<sub>2</sub> terhadap asam asetat divariasi sebesar 1:30, 1:50, dan 1:100 (Schaate dkk., 2011; Ren dkk., 2014), adapun rasio Zr terhadap Al sebanyak 0,3 dan 0,5 (Rachmawati, 2015). Hal ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan modulator dan logam terhadap karakteristik dan aktivitas katalitik dari UiO-66. Adapun hasil sintesis dikarakterisasi dengan *X-ray diffraction* (XRD), spektrofotometer FTIR, *Scanning Electron Microscope* (SEM), dan Adsorpsi-



Desorpsi Nitrogen, serta *Gas Chromatography* (GC) untuk analisis hasil reaksi esterifikasi. Reaksi esterifikasi antara PFAD dengan metanol dilakukan dengan variasi rasio minyak terhadap alkohol 1:20, 1:25, dan 1:30 serta variasi waktu selama 1, 2, dan 3 jam.

## 1.2 Rumusan Masalah

UiO-66-NH<sub>2</sub> merupakan material yang aktif sebagai katalis reaksi esterifikasi. Rachmawati (2014) melaporkan untuk reaksi esterifikasi *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD) dengan metanol diperoleh konversi FFA hingga 81%. Salah satu cara untuk meningkatkan aktivitas UiO-66-NH<sub>2</sub> adalah dengan penambahan logam Al berdasarkan analogi dari interaksi antara ZrO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, yang dilaporkan telah meningkatkan aktivitas ZrO<sub>2</sub> sebagai katalis asam (Morán-Pineda dkk., 1999). Disamping itu, penambahan modulator seperti asam asetat telah berhasil meningkatkan aktivitas UiO-66 sebagai katalis asam (Vermoortele dkk., 2013). Permasalahan pada penelitian ini, bagaimanakah karakter Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> yang disintesis dengan penambahan modulator asam asetat secara solvothermal dan aktivitasnya sebagai katalis reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol.

## 1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> yang disintesis melalui metode solvothermal dengan penambahan modulator asam asetat serta menentukan aktivitas Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> hasil sintesis sebagai katalis pada reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol.

## 1.4 Batasan Penelitian

Batasan masalah pada penelitian ini yang pertama adalah sintesis Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> menggunakan modulator asam asetat sebagai pengarah pembentukan pori, alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dan zirkonium tetraklorida (ZrCl<sub>4</sub>) sebagai sumber logam, asam amino 1,4-benzendikarboksilat (BDC-NH<sub>2</sub>) sebagai ligan, dan N,N-dimetilformamida (DMF) sebagai pelarut. Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> disintesis dengan variasi ligan BDC-NH<sub>2</sub> terhadap asam asetat sebanyak 1:30, 1:50, dan 1:100 dan



rasio Zr terhadap Al sebanyak 0,3 dan 0,5 pada suhu 120 °C selama 24 jam. Kedua adalah uji aktivitas katalitik hasil sintesis pada reaksi esterifikasi PFAD sebagai sumber asam lemak bebas dan metanol sebagai sumber alkohol. Reaksi esterifikasi dilakukan pada suhu 65 °C dengan variasi rasio minyak terhadap metanol sebesar 1:20, 1:25, dan 1:30 serta waktu reaksi selama 1, 2, dan 3 jam.

### **1.5 Manfaat Penelitian**

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat sebagai berikut:

1. Mengetahui pengaruh penambahan asam asetat pada sintesis Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> secara solvothermal.
2. Mengetahui aktivitas katalitik Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan penambahan asam asetat pada reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol.



*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*



## BAB 2

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Metal Organik Framework (MOF)

Metal-Organik Framework (MOF) merupakan padatan kristalin berpori yang dibentuk oleh ikatan ion logam atau kluster logam okso dan jembatan organik polidentat, membentuk jaringan tiga dimensi berupa pori nanometer teratur dan rongga yang mirip pada zeolit (Cirujano dkk., 2014). Material ini telah dipelajari secara ekstensif karena sifatnya yang menarik, yaitu memiliki porositas yang tinggi, struktur kristalin, densitas kecil, dan ukuran pori yang dapat diatur sehingga dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang. Namun, MOF memiliki kekurangan yaitu stabilitas termal yang rendah (Xiao & Thomas, 2005). Kestabilan ini tergantung pada jenis logam dan kekuatan ikatan antara logam dengan ligan. Jumlah logam dan senyawa organik yang melimpah memberikan kesempatan untuk merancang, sintesis, dan modifikasi MOF sesuai dengan karakter dan aplikasi yang diinginkan.

Metal Organik Framework yang telah berhasil disintesis dalam beberapa tahun terakhir sudah banyak. Material tersebut dikembangkan dengan berbagai prekursor, metode, dan modifikasi untuk memperoleh karakter yang sesuai dengan aplikasinya. Adapun MOF diklasifikasikan berdasarkan jenis logam dan *linker*, diantaranya adalah HKUST (*Hong Kong University of Science and Technology*), MIL (*Materials of Institut Lavoisier*), ZIF (*Zeolitic imidazolate frameworks*), IR-MOF (*Isoreticuar Metal Organic Frameworks*), dan UiO (*Universitetet i Oslo*).

Metode sintesis yang dapat digunakan untuk sintesis MOF dapat dipilih sesuai karakter dan kondisi yang diinginkan. Metode solvotermal (Cavka dkk., 2008), hidrotermal (Lin dkk., 2012), elektrokimia (Martinez Joaristi dkk., 2012), sonokimia (Son dkk., 2008), mekanokimia (Beldon dkk., 2010), dan microwave (Lagashetty dkk., 2007) adalah beberapa yang sudah dilaporkan. Solvotermal merupakan metode sintesis dengan pelarut bukan air yang dilakukan pada suhu di atas titik didih pelarut, begitu pula hidrotermal namun menggunakan pelarut air.



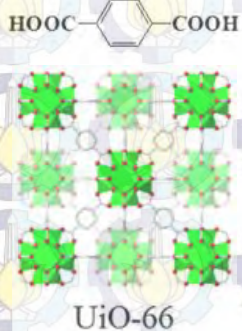
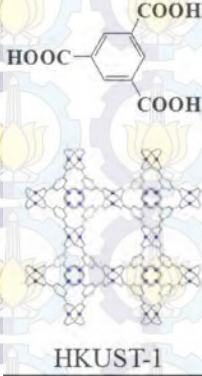
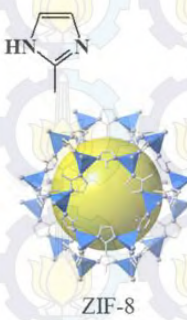
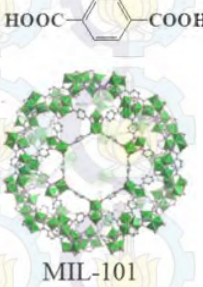
Elektrokimia memanfaatkan energi listrik dalam proses sintesis yang melibatkan reaksi oksidasi reduksi. Sonokimia menggunakan radiasi ultrasonik untuk merubah molekul secara kimia, berbeda dengan microwave yang memanfaatkan radiasi gelombang microwave. Mekanokimia merupakan proses sintesis tanpa pelarut dan reaksi terjadi sebagai akibat adanya gaya mekanik. Berdasarkan rangkuman yang dilakukan oleh Dey dkk. (2014), metode sintesis yang sering dilakukan adalah metode solvothermal. Parameter seperti suhu, waktu, pH, rasio logam:ligan, dan pelarut juga perlu diperhatikan untuk mendapatkan karakter yang diinginkan.

Selain itu, material ini dapat dimodifikasi dengan metode *post-synthesis*, penambahan gugus fungsi, penambahan logam, dan modulasi. *Post-synthesis* merupakan metode yang menjanjikan dalam mendesign struktur, karena melibatkan fungsialisasi kimia dari linker organik selama *as-synthesis* (Wang & Cohen, 2009), sebagaimana yang berhasil dilakukan Burrows (2011). Berdasarkan hasil penelitian oleh Vernoortele dkk. (2012), penambahan gugus fungsi dalam struktur MOF mempengaruhi karakter sehingga dapat dimanfaatkan untuk meningkatkan aktivitas material pada aplikasi tertentu. Selain penambahan gugus fungsi, penambahan logam ke dalam struktur MOF juga telah dilaporkan oleh Rachmawati (2014). Penambahan kation logam  $Al^{3+}$  dapat meningkatkan keasaman material sehingga aktivitasnya sebagai katalis reaksi esterifikasi meningkat. Adapun pada tahun 2009, Tsuruoka dkk. memperkenalkan metode modulasi untuk mengontrol ukuran dan bentuk kristal MOF. Metode ini menggunakan ligan dengan satu sisi aktif (modulator) yang dalam mekanismenya mempengaruhi laju reaksi dan morfologi kristal.

MOF telah dipelajari dalam beberapa dekade terakhir untuk berbagai aplikasi. Karakter yang menarik membuatnya dapat dimanfaatkan untuk penyimpanan gas, pemisahan, adsorpsi, katalis, dan medis. Adapun beberapa MOF tersebut adalah seperti yang dirangkum pada Tabel 2.1.



Tabel 2.1 Struktur, sifat, dan aplikasi MOF

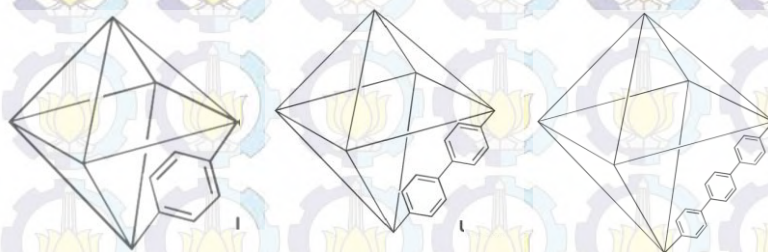
MOF	Zr-MOF	HKUST	ZIF	MIL
Struktur	 <p>UiO-66</p>	 <p>HKUST-1</p>	 <p>ZIF-8</p>	 <p>MIL-101</p>
Sifat	Adanya sisi aktif yang bersifat asam	Adanya kekosongan koordinasi	Kapasitas besar, stabilitas tinggi, dan kemudahan regenerasi serta desorpsi.	Porositas teratur
Aplikasi	Katalis	Penyimpan gas	Pemisahan	Medis
Referensi	Cirujano dkk., 2014; Lee dkk., 2013.	Lin dkk., 2012; Lee dkk., 2013.	Remi dkk., 2011; Lee dkk., 2013.	Horcajada dkk., 2006; Lee dkk., 2013.

## 2.2 UiO-66 (*Universitetet i Oslo-66*)

Sub-kelas MOF salah satunya adalah Zr-MOF. Zr-MOF dapat diklasifikasikan sebagai UiO-66, UiO-67, dan UiO-68 tergantung jenis asam dikarboksilat yang mengikat seperti yang ditunjukkan Gambar 2.1. UiO-66 adalah MOF yang menjanjikan karena alasan kestabilan, tidak terdegradasi asam, dan banyak pelarut yang dapat digunakan. UiO-66 juga dapat dimodifikasi dengan berbagai cara selama awal sintesis dan paska-sintesis (Coven dkk., 2012). Hal ini yang membuat UiO-66 sebuah molekul yang dapat dirancang tergantung pada aplikasinya (Peterson dkk., 2013). Adapun sejauh ini aplikasi UiO-66 dan turunannya dalam bidang katalis adalah pada reaksi kondensasi *cross-aldol* (Vermoortele dkk., 2010), kondensasi knoevenagel (Yang dkk., 2014), epoksidasi



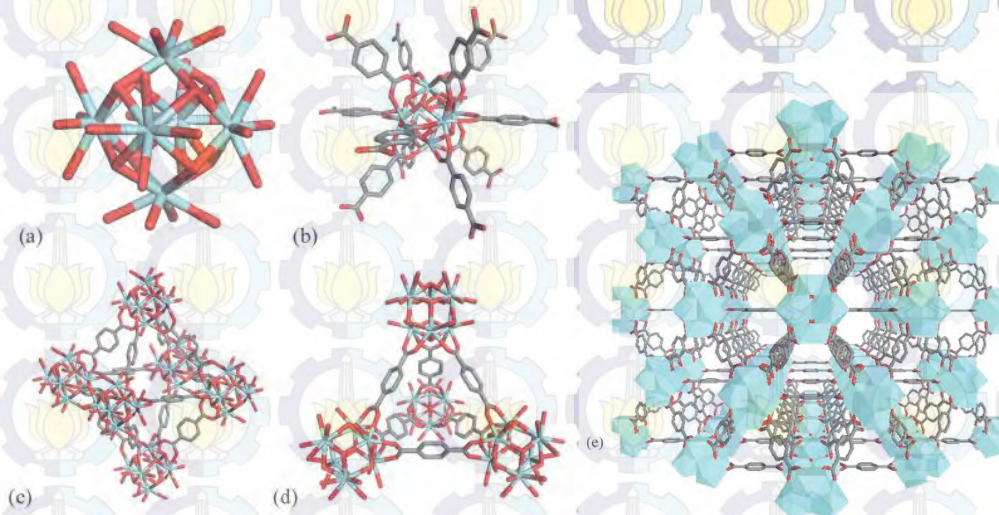
olefin (Tang dkk., 2014), siklisasi sitronelal (Vermoortele dkk., 2012), biodiesel (Cirujano dkk., 2014), oksidasi alkohol Oppenauer (Vermoortele dkk., 2012), dan oksidasi-reduksi fotokatalitik (Shen dkk., 2014).



Gambar 2.1 Struktur (a) UiO-66, (b) UiO-67, dan (c) UiO-68 (Kim dkk., 2012)

### 2.2.1 Struktur UiO-66

Zirkonium merupakan atom logam transisi yang diperoleh dari mineral zirkonia. Zirkonium sangat tahan terhadap korosi dan memiliki afinitas yang tinggi terhadap oksigen. Hal ini dimanfaatkan untuk membuat material baru dengan berbagai tujuan. Sintesis pertama dari Zr(IV)-MOF disebut sebagai UiO-66 (UiO = *Universitetet i Oslo-66*).



Gambar 2.2 Struktur UiO-66 (a) kluster SBU, (b) SBU dengan 12 ligan BDC, (c) *octahedral cage*, (d) *tetrahedral cage*, dan (e) framework dengan polihedra SBU. Warna: Zr (biru); O (merah); C (abu-abu) (Kim dkk., 2012)

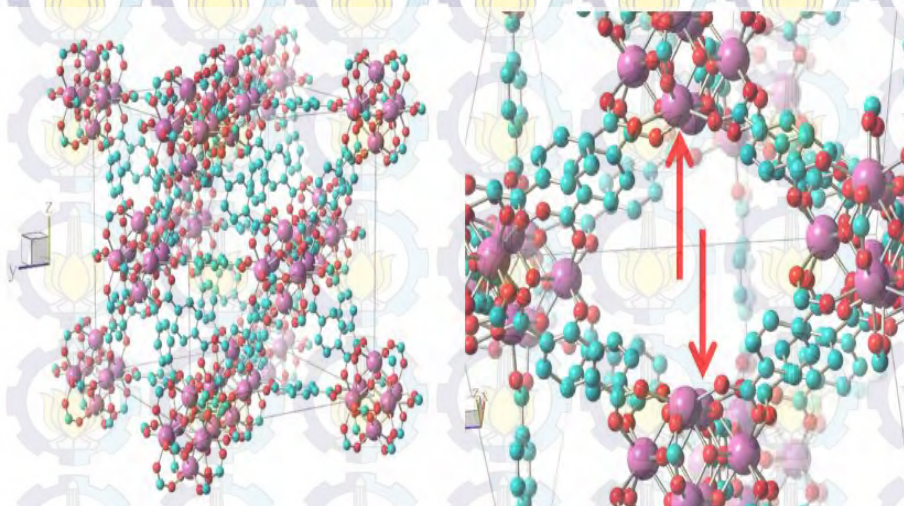


UiO-66 memiliki struktur kristal kubik berpusat muka. Gambar 2.2 menunjukkan setiap pusat logam zirkonium terhubung dengan 12 jembatan BDC (1,4-benzenadikarboksilat) untuk membentuk kerangka 3D, yang menjadi alasan utama kestabilan yang tinggi. Adapun kestabilan terhadap panas, tegangan geser, dan banyak pelarut membuat UiO-66 calon yang luar biasa untuk berbagai aplikasi. Meskipun kristal UiO-66 memiliki struktur kerangka sempurna, baru-baru ini diusulkan bahwa material yang nyata mungkin mengandung cacat akibat hilangnya jembatan (Wu dkk., 2013).

### 2.2.2 Sifat UiO-66

Logam dan senyawa organik yang dapat digunakan untuk menyiapkan MOF tersedia melimpah sehingga membuat jumlah kombinasinya tidak terbatas. Variabilitas yang tinggi ini, bersama dengan kemungkinan untuk memperkenalkan gugus fungsional baru dalam pembentukan MOF melalui modifikasi paska-sintesis membuat komposisi kimia, struktur pori, dan reaktivitasnya dapat diatur. Adapun beberapa hal yang mempengaruhi sifat UiO-66 adalah sebagai berikut:

#### a. Faktor kecacatan kristal



Gambar 2.3 (kiri) Struktur UiO-66, menunjukkan *fcc* klaster oktahedral Zr terhubung dengan 12 jembatan BDC. (kanan) Kekosongan koordinasi Zr muncul ketika jembatan hilang, sebagaimana ditunjukkan panah merah. Zr(IV): merah muda, C: biru, O: merah (Cirujano dkk., 2014)



Sifat katalitik asam Lewis pada MOFs telah dibuktikan dalam banyak reaksi, termasuk sianosilisasi senyawa karbonil, metanolisis epoksida, isomerisasi dari  $\alpha$ -pineneoxide dan siklopropanasi alkena. Dalam banyak penelitian, karakter asam Lewis MOF berasal dari kekosongan koordinasi pada struktur kristalin idealnya. MOF tipe UiO-66 yang mengandung zirkonium juga memiliki karakter reaktivitas katalis asam Lewis tersebut. Berdasarkan studi karakter aktivitas katalitik Zr-MOFs, akibat dehidroksilasi termal dari klaster  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$  menjadi  $[\text{Zr}_6\text{O}_6]^{12+}$  menyebabkan kekosongan dan kecacatan kristal sebagaimana ditunjukkan Gambar 2.3 (Cirujano dkk., 2014; Shearer dkk., 2014).

#### ***b. Faktor jenis substituen***

Pengaruh jenis substituen ligan terhadap karakter UiO-66 telah dipelajari oleh Shen dkk. (2014) dan Kandiah dkk. (2010). Aktivitas katalitik dari material dilaporkan berbeda akibat adanya perbedaan substituen pada ligan. Berdasarkan data, urutan luas permukaan adalah  $\text{UiO-66-H} > \text{UiO-66-NH}_2 > \text{UiO-66-NO}_2 > \text{UiO-66-Br}$ . Namun, laju reaksi fotokatalitik tertinggi diberikan oleh UiO-66 dengan substituen  $\text{NH}_2$ . Hal ini menunjukkan bahwa yang mempengaruhi reaksi adalah faktor elektronik, yaitu adanya penambahan gugus fungsi dapat mempengaruhi densitas elektron di sekitar logam.

#### ***c. Faktor rasio substituen***

Chavan dkk. (2014) melaporkan bahwa UiO-66 dengan gugus fungsional amina memiliki formula struktur ideal  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_{6-6x}(\text{ABDC})_{6x}$  (BDC = asam 1,4-benzenadikarboksilat, ABDC = asam 2-aminobenzena-1,4-dikarboksilat). Komposisi gugus  $\text{NH}_2$  dalam material ini divariasi untuk mempelajari pengaruhnya terhadap porositas kerangka. Berdasarkan hasil penelitian, semakin tinggi ABDC maka volume pori menurun akibat tertutupnya sebagian pori oleh gugus  $\text{NH}_2$ . Data tersebut ditunjukkan oleh Tabel 2.2.



Tabel 2.2 Pengaruh rasio substituent pada luas permukaan dan volume pori

Sampel	Luas permukaan ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )		Volume pori, $V_m$ ( $\text{cm}^3(\text{STP})\text{g}^{-1}$ )
	BET	Langmuir	
UiO-66	1331	1444	306
UiO-66-NH <sub>2</sub> -25	1284	1378	295
UiO-66-NH <sub>2</sub> -50	1252	1361	288
UiO-66-NH <sub>2</sub> -75	1198	1298	275
UiO-66-NH <sub>2</sub>	1161	1254	267

Sumber: Chavan dkk., 2014

#### d. Faktor penambahan logam

Liu dkk. (2012) dan Gao dkk. (1998) melaporkan bahwa penambahan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pada  $\text{ZrO}_2$  dapat menstabilkan fasa tetragonal zirkonia. Sisi aktif yang bersifat asam pada material semakin bertambah seiring dengan meningkatnya jumlah zirkonia tetragonal sehingga aktivitasnya meningkat. Hal tersebut dapat digunakan sebagai dasar analogi penambahan logam Al pada UiO-66 yang tersusun atas kluster logam zirkonia. Penambahan logam lain pada struktur Zr-MOF telah diteliti pengaruhnya sebagaimana ditunjukkan Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Pengaruh penambahan logam lain pada Zr-MOF

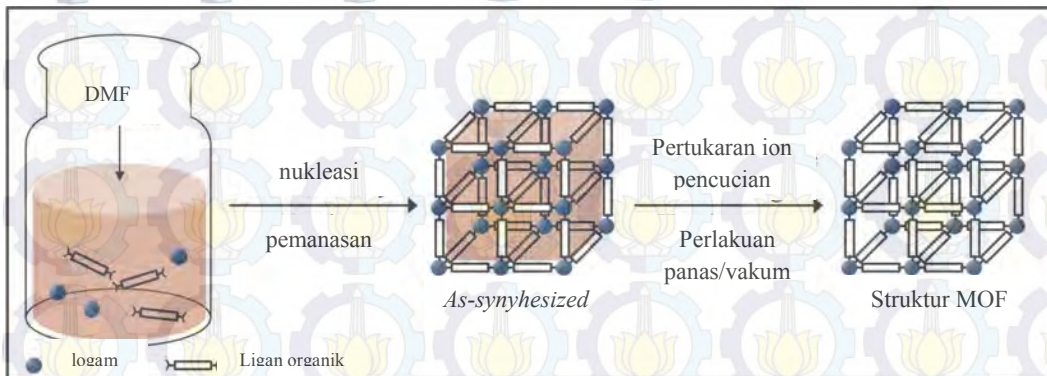
Logam	Hasil	Referensi
Al	Meningkatkan sisi aktif dan aktivitas katalis asam	Hapsari dkk., 2015; Rachmawati, 2014
Ce	Meningkatkan kestabilan struktur dan membentuk mikropori baru	Ebrahim & Bandosz, 2013
Ir, Re, Ru	Meningkatkan luas permukaan dan aktivitas katalitik	Wang dkk., 2011

Penambahan logam Ce pada Zr-MOF dapat meningkatkan stabilitas struktur (Ebrahim & Bandosz, 2013). *Doping* tersebut juga membentuk mikropori baru sebagai hasil peningkatan heterogenitas dan ketidasesempurnaan kristal, yang dalam aplikasinya berhasil meningkatkan adsorpsi  $\text{NO}_2$ . Maza dkk. (2014) telah mempelajari pengaruh *doping* Ruthenium(II) Tris(2,2'-Bipiridin) pada UiO-67, begitu juga Wang dkk. (2011) yang mempelajari pengaruh penambahan logam lain pada struktur Zr-MOF yang dilaporkan dapat meningkatkan aktivitas katalitiknya.



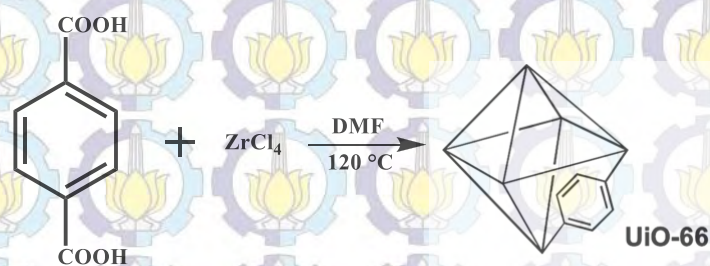
## 2.3 Sintesis UiO-66

### 2.3.1 Metode Solvothermal



Gambar 2.4 Skema sintesis MOF dengan metode solvothermal (Lee dkk., 2013)

Skema sintesis MOF dengan metode solvothermal ditunjukkan oleh Gambar 2.4. Reaksi ini dilakukan pada tabung tertutup pada suhu diatas titik didih pelarut. Banyak prekursor yang berubah diikuti pembentukan morfologi nano yang tidak dapat dicapai oleh metode konvensional. Dalam banyak kasus, pelarut organik dengan titik didih yang tinggi, seperti aseton, etanol, dan metanol telah digunakan. Penggunaan pelarut campuran juga telah dilakukan untuk mengatasi masalah kelarutan dari prekursor yang berbeda. Reaksi solvothermal pada Gambar 2.5 dilakukan pada rentang suhu tertentu, tergantung kebutuhan reaksi (Dey dkk, 2014).



Gambar 2.5 Reaksi sintesis UiO-66 dengan metode solvothermal (Kim & Cohen, 2012)

Pada Tabel 2.4 ditunjukkan beberapa kondisi sintesis UiO-66 dengan metode solvothermal. Sintesis secara umum berhasil dilakukan selama 24 jam pada suhu  $120^{\circ}\text{C}$  dalam pelarut DMF dengan rasio mol logam terhadap ligan sebesar 1:1. Kondisi reaksi yang berbeda menghasilkan produk sintesis yang berbeda sesuai dengan karakter dan aplikasi yang diinginkan.



Tabel 2.4. Perbandingan kondisi sintesis UiO-66 dengan metode solvothermal

ZrCl <sub>4</sub>	BDC	DMF	T °C	waktu	Referensi
0.053 g	0,034 g	24.9 g	120	24 jam	Cavka dkk, 2008
750 mg	740 mg	90 mL	100	36 jam	Cirujano dkk, 2014
0,22 mol	0,22 mol	2 L	120	24 jam	Ren dkk, 2014
13,5 mmol	13,5 mmol	6,7 mol	120	6 jam	Vermoortele dkk., 2010

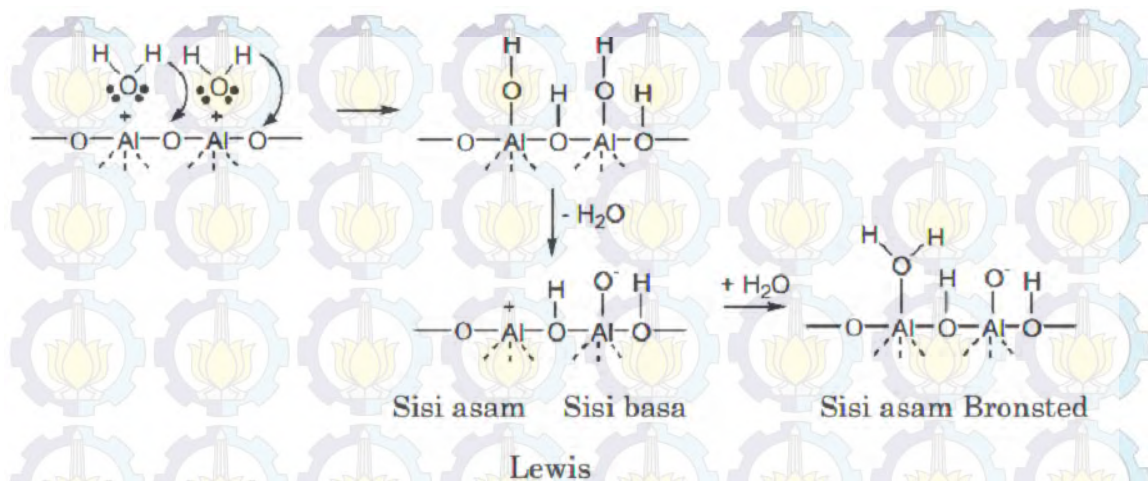
### 2.3.2 Metode Penambahan Ligan Tersubstitusi

Penambahan ligan tersubstitusi pada katalis MOF asam Lewis telah dipelajari oleh Vermoortele dkk. (2012). Berdasarkan hasil penelitian, aktivitas katalis meningkat ketika ditambahkan ligan tersubstitusi tertentu yang sesuai dengan kebutuhan reaksi. Substituen tidak hanya meningkatkan sifat asam Lewis tetapi juga mempengaruhi stabilitas reaktan tergantung karakter elektroniknya. Cirujano dkk. (2014) juga melaporkan bahwa UiO-66-NH<sub>2</sub> merupakan katalis esterifikasi yang efisien, stabil dan *reusable*. Adanya substituen gugus NH<sub>2</sub> pada ligan dikarboksilat, memungkinkan terjadinya mekanisme aktivasi asam-basa.

### 2.3.3 Metode Penambahan Logam

Dalam rangka untuk meningkatkan aktivitas MOF sebagai katalis, beberapa peneliti telah mempelajari pengaruh penambahan logam lain ke dalam struktur terhadap aktivitasnya. Rachmawati dkk. (2015), Widdhiantari dkk. (2015), Rachmawati (2014) dan Hapsari dkk. (2015) melaporkan penambahan logam pada UiO-66. Penambahan Ni pada UiO-66 dilaporkan telah menurunkan kristalinitas dan luas permukaan, sedangkan penambahan Al pada UiO-66 dapat meningkatkan sisi aktif material sebagai katalis asam. Penambahan logam Al<sup>3+</sup> pada struktur UiO-66 berdasarkan analogi penambahan Al pada zirkonia tersulfasi yang dapat meningkatkan luas permukaan dan aktivitas katalitiknya (Sun dkk., 2005; Reddy dkk., 2009). Sebagaimana menurut Morán-Pineda dkk. (1999), adanya penambahan ZrO<sub>2</sub> pada Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menciptakan interaksi Zr-O-Al yang mampu meningkatkan keasaman oksida logam. Adapun hal tersebut akibat adanya pembentukan sisi aktif yang ditunjukkan oleh Gambar 2.6.





Gambar 2.6 Proses pembentukan sisi aktif pada alumina (Wibowo dkk., 2007)

### 2.3.4 Metode Penambahan Modulator

Metode penambahan modulator merupakan salah satu cara untuk mengontrol hasil sintesis sebagaimana ditunjukkan Tabel 2.5.

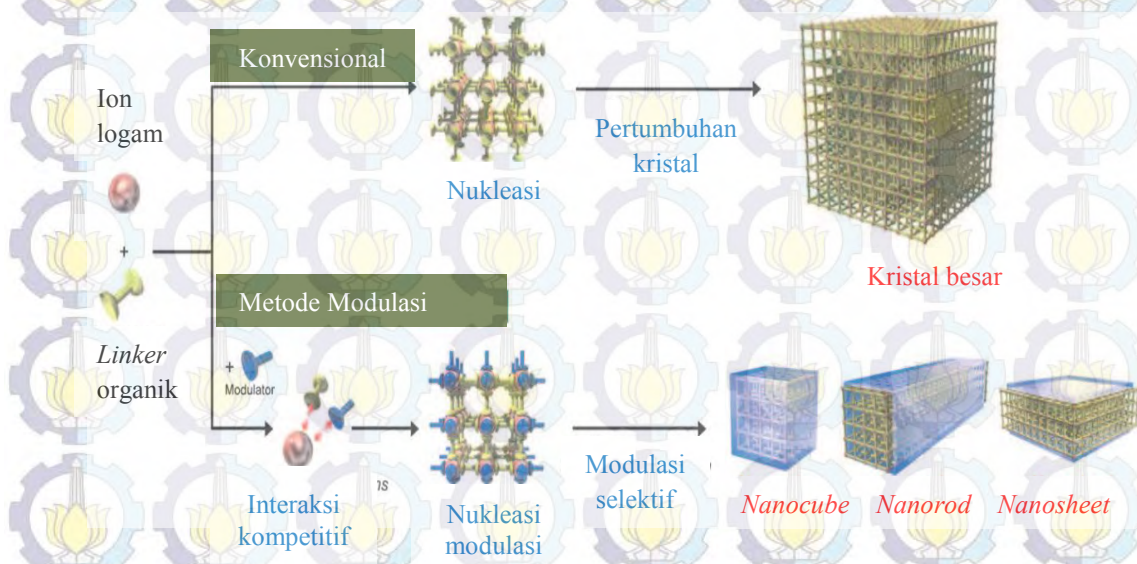
Tabel 2.5. Pengaruh modulator pada pembentukan UiO-66

Modulator	Hasil	Referensi
Asam format	Mempercepat laju reaksi	Zahn dkk., 2014
Asam asetat	Luas permukaan spesifik meningkat	Schaate dkk., 2011
Asam benzoat	Luas permukaan spesifik menurun	Schaate dkk., 2011
TFA	Meningkatkan ukuran pori dan sisi aktif logam	Vermoortele dkk., 2013
Asam Format	Mempercepat laju reaksi dan meningkatkan kristalinitas	Ren dkk., 2014

Pada sintesis dengan modulator, modulator biasanya berupa asam monokarboksilat yang ditambahkan dalam campuran reaksi. Berdasarkan penelitian sebelumnya, penambahan modulator pada sintesis Zr-MOF dapat meningkatkan reproduksibilitas, luas permukaan, dan kristalinitas produk (Tsuruoka dkk., 2009; Diring dkk., 2010). Selain itu, metode penambahan modulator dapat mengontrol morfologi (Ren dkk., 2014; Umemura dkk., 2011) dan ukuran kristal (Zahn dkk., 2014; Schaate dkk., 2011). Adapun diantara beberapa jenis modulator tersebut, penggunaan modulator asam asetat dengan pKa 4,76 pada sintesis UiO-66 memiliki aktivitas yang baik setelah TFA p



dalam aplikasinya. Sebagaimana dilaporkan oleh Vermoortele dkk. (2003) pada penelitian uji katalitik modulator terhadap siklisasi sitronelal, konversi yang diberikan oleh asam asetat dan TFA berturut-turut adalah 45 dan 61%.

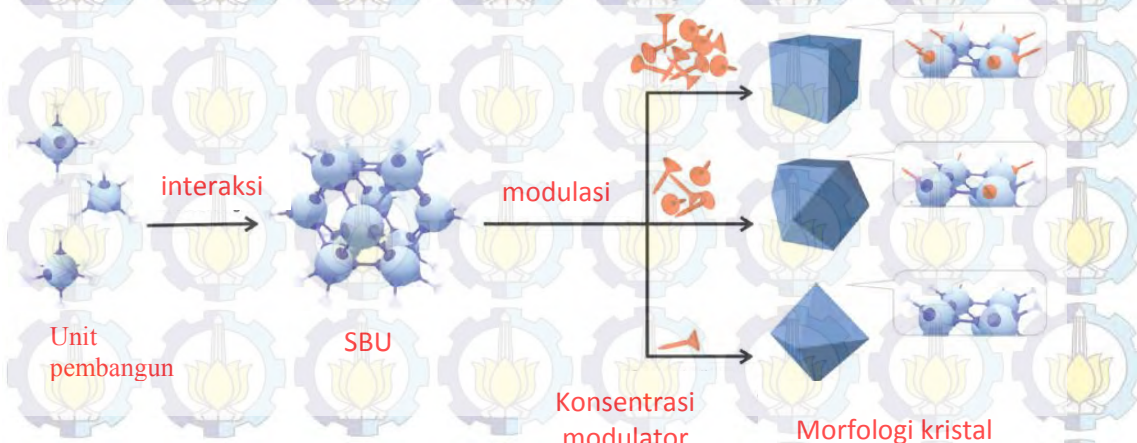


Gambar 2.7 Skema kontrol nukleasi oleh modulator (Tsuruoka dkk., 2009)

Terdapat beberapa penjelasan mekanisme modulator. Pada mekanisme deprotonasi, modulator meningkatkan deprotonasi molekul *linker* yang membantu pengikatan molekul *linker* ke *inorganic building units*, sehingga pembentukan MOF terjadi lebih cepat. Pada mekanisme koordinasi, modulator berkompetisi dengan molekul jembatan untuk berkoordinasi dengan *inorganic building units*, sehingga nukleasi terjadi dengan laju berbeda karena perubahan koordinasi modulator dengan ligan (Zahn dkk., 2014). Adapun menurut Tsuruoka dkk. (2009) skema kontrol nukleasi oleh modulator ditunjukkan Gambar 2.7. Pada penggunaan asam asetat sebagai modulator, peningkatan konsentrasi asam asetat memperlambat pertumbuhan kristal. Modulasi selektif tersebut mempengaruhi nukleasi dan terjadi interaksi kompetitif sehingga kristal yang terbentuk menjadi berukuran nanometer. Berbeda dari laporan Schaate dkk. (2011), ukuran kristal meningkat seiring dengan peningkatan asam benzoat. Hal ini disebabkan oleh pembentukan kompleks antara ion zirkonium dengan asam benzoat. Pembentukan framework terjadi melalui pertukaran asam benzoat dengan *linker* pada situs



koordinasi zirkonium. Seiring dengan bertambahnya konsentrasi asam monokarboksilat, maka kemungkinan asam dikarboksilat untuk terkoordinasi pada SBU akan menurun sehingga inti tumbuh menjadi kristal yang lebih besar.



Gambar 2.8 Skema kontrol morfologi oleh modulator (Umemura dkk., 2011)

Umemura dkk. (2011) melaporkan bahwa penambahan modulator dapat mempengaruhi morfologi kristal, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.8. Morfologi kristal yang berbeda terbentuk akibat peran modulator dalam mempengaruhi pertumbuhan kristal. Ren dkk. (2014) mengatakan bahwa modulator dapat mempercepat pembentukan SBU sehingga pembentukan inti juga terjadi lebih cepat. Hal ini sesuai dengan laporan Zahn dkk. (2014) dan Schaate dkk. (2011).

## 2.4 Aplikasi UiO-66 sebagai Katalis

Metal Organik Framework merupakan material berpori yang terbukti sangat berguna dalam katalisis. Secara teoritis, pori-porinya dapat disesuaikan sehingga memungkinkan optimasi untuk aplikasi katalitik tertentu. Selain kandungan logam yang tinggi dalam MOF, keuntungan lainnya adalah situs aktif yang homogen karena kristalinitasnya yang tinggi. MOF sebagai katalis memiliki ukuran dan selektivitas bentuk yang tergantung pada porositas dan adanya pusat aktif katalis logam transisi (Kuppler dkk., 2009). Faktor kondisi reaksi yang berbeda, termasuk dosis katalis, pelarut, dan temperatur reaksi merupakan hal lain



yang perlu diperhatikan pengaruhnya terhadap aktivitas katalis (Yang dkk., 2014). Adapun beberapa aplikasi potensial UiO-66 sebagai katalis heterogen adalah sebagai berikut:

**a. Kondensasi knoevenagel**

UiO-66-NH<sub>2</sub> merupakan katalis yang efisien untuk reaksi kondensasi benzaldehid dengan etil sianoeester atau malonitril dalam pelarut polar, seperti DMF, DMSO, dan etanol. Uji katalitik juga telah dilakukan pada beberapa aromatik aldehid dengan nilai konversi mencapai lebih dari 90%. Katalisis dipengaruhi oleh ukuran dan karakteristik pori. Adapun aktivitas yang baik dari material disebabkan oleh bifungsional karakter asam-basa. Yang dkk. (2014) mengajukan bahwa Zr yang berdekatan dengan NH<sub>2</sub> dapat mengaktivasi aldehid.

**b. Reaksi kondensasi cross-aldol**

UiO-66-NH<sub>2</sub> dapat digunakan sebagai katalis reaksi kondensasi *cross-aldol* yang aktif sebagaimana ditunjukkan Tabel 2.6. Sebuah senyawa kimia yang penting, jasminaladehid, dapat disintesis dari benzaldehid dan heptanal menggunakan UiO-66-NH<sub>2</sub> sebagai katalis heterogen. Vermoortele dkk. (2010) mengusulkan bahwa UiO-66-NH<sub>2</sub> bertindak sebagai katalis ganda, yaitu asam Lewis SBU Zr(IV) dapat mengaktifkan benzaldehid, sedangkan gugus amina pada ligan dapat mengaktifkan aldehid alifatik.

Tabel 2.6 Aktivitas UiO-66 sebagai katalis reaksi sintesis jasminaldehid

Katalis	% Konversi	% Selektivitas	% Hasil
-	1	-	-
UiO-66	30	82	85
UiO-66 (vakum)	42	81	80
UiO-66-NH <sub>2</sub>	67	91	92
UiO-66-NH <sub>2</sub> (vakum)	38	90	92

Sumber: Vermoortele dkk., 2010



### c. Siklisasi Sitronelal

Material UiO-66 dengan berbagai gugus fungsi (H, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>) diuji pada reaksi siklisasi sitronelal. Berdasarkan hasil penelitian yang ditunjukkan Tabel 2.7, semua material aktif dan laju reaksi dipengaruhi oleh gugus penarik elektron pada *linker*. Pada reaksi siklisasi sitronelal, UiO-66-NO<sub>2</sub> merupakan material paling aktif karena memiliki situs Zr dengan substituen nitro yang merupakan asam Lewis kuat (Vermoortele dkk., 2012). Vandichel dkk. (2014) mengatakan bahwa aktivitas dan selektivitas reaksi sangat tergantung pada jumlah dan kekuatan sisi aktif asam Lewis.

Tabel 2.7 Siklisasi sitronelal terkatalisis UiO-66

Katalis	Selektivitas terhadap isopulegol (%)
UiO-66-NH <sub>2</sub>	75
UiO-66-H	75
UiO-66-OCH <sub>3</sub>	70
UiO-66-F	82
UiO-66-CH <sub>3</sub>	74
UiO-66Br	77
UiO-66-Cl	78
UiO-66-NO <sub>2</sub>	81

Sumber: Vermoortele dkk., 2012

### d. Epoksidasi olefin

UiO-66-NH<sub>2</sub> dapat dimodifikasi dengan salisilatdehid, piridin-2-aldehid, atau 2-piridin klorida dengan metode *post-synthesis modification* (PSM) diikuti penambahan Mo. MOF tidak hanya bertindak sebagai pembawa katalis Mo(VI), tetapi juga meningkatkan kemampuan kontak senyawa Mo(VI). Dispersi yang tinggi dari katalis Mo pada UiO-66-NH<sub>2</sub> dan ukuran porinya yang besar membuat kontak antara reaktan dan pusat aktif katalis menjadi efisien sehingga mempercepat laju reaksi epoksidasi olefin (Tang dkk., 2014). Aktivitas katalitik UiO-66 pada reaksi ini ditunjukkan oleh Tabel 2.8.



Tabel 2.8 Epoksidasi alkena terkatallisis UiO-66

Substrat	Konversi	Selektivitas
Siklopentena	96,5	95
Sikloheksena	70,3	95
1,5-siklooktadena	57,	91.1

Sumber: Tang dkk., 2014

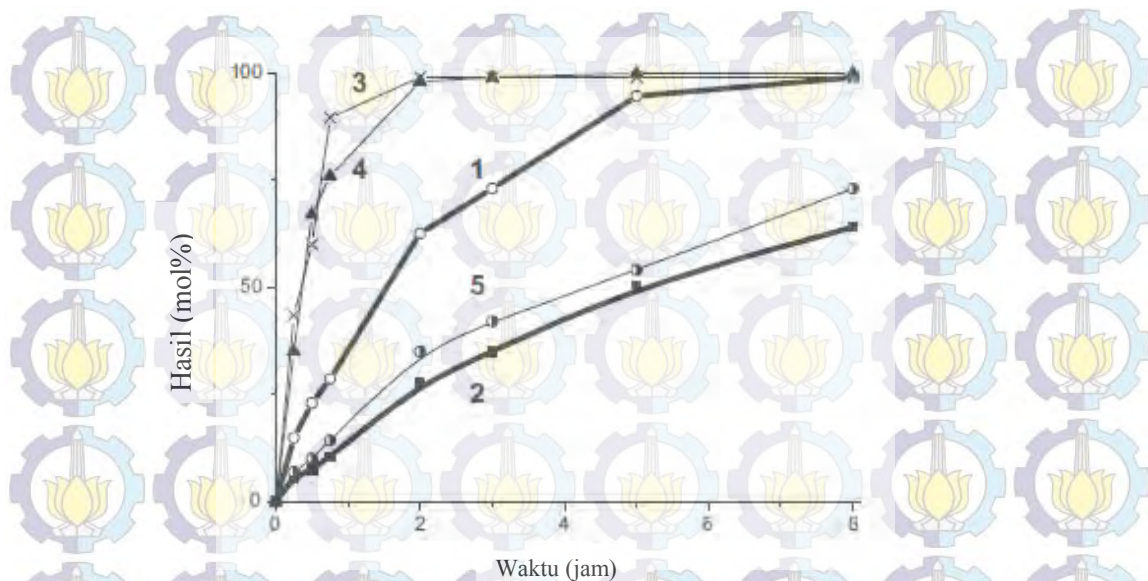
#### e. *Reaksi oksidasi-reduksi fotokatalitik*

Aktivitas fotokatalitik dari katalis MOF dapat dipengaruhi oleh jembatan fungsionalis, oleh karena itu dilakukan penelitian dengan katalis UiO-66-X (X=H, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, dan Br). Berdasarkan penelitian terdapat hubungan antara karakter elektronik dari substituen *linker* dengan laju reaksi fotokatalitik, yaitu UiO-66 yang membawa substituen pendonor elektron lebih reaktif dibandingkan substituen penarik elektron. Semakin tinggi densitas elektron akibat adanya gugus pendonor elektron, maka aktivitas katalitik meningkat. Ini merupakan penemuan penting yang membahas pengaruh elektronik pada fotokatalisis menggunakan MOF yang belum banyak dipelajari (Shen dkk., 2014).

#### f. *Reaksi Esterifikasi*

Zr-MOF berupa UiO-66 dan UiO-66-NH<sub>2</sub> sangat aktif dan stabil sebagai katalis asam pada reaksi esterifikasi berbagai asam lemak jenuh dan tidak jenuh dengan metanol and etanol. Berdasarkan Gambar 2.9, aktivitasnya tidak kalah dengan katalis lain yang sering digunakan. Selain pembentukan asam lemak alkil ester sebagai senyawa biodiesel, esterifikasi turunan asam lemak dengan alkohol lain terkatallisis Zr-MOF dapat membentuk senyawa lain seperti oleil oleat atau isopropil palmitat dengan hasil yang baik. Aktivitas superior dari UiO-66-NH<sub>2</sub> dapat dijelaskan sebagai akibat aktivasi dari kombinasi katalis asam-basa (Cirujano dkk., 2014).





Gambar 2.9 Esterifikasi asam laurat dengan metanol pada 78 °C dengan katalis (1) UiO-66-NH<sub>2</sub>, (2) UiO-66, (3) ZrCp<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, (4) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dan (5) Zr(acac)<sub>4</sub> (Cirujano dkk., 2014).

#### g. Reaksi oksidasi alkohol Oppenauer

Oksidasi Oppenauer dari geraniol oleh furfural dipelajari untuk melihat pengaruh gugus penarik elektron NO<sub>2</sub> pada UiO-66. Reaksi transfer hidrida memerlukan koordinasi senyawa alkohol dan karbonil dengan situs asam Lewis yang berkelanjutan. Berdasarkan hasil penelitian, laju reaksi meningkat dengan adanya gugus penarik elektron NO<sub>2</sub> pada struktur UiO-66 (Valvekens dkk., 2013).

## 2.5 Esterifikasi *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD)

### 2.5.1 Reaksi Esterifikasi

Esterifikasi merupakan reaksi pembentukan ester antara asam karboksilat dengan alkohol. Secara umum, reaksinya dituliskan sebagai berikut:



Gambar 2.10 Reaksi esterifikasi asam karboksilat dengan alkohol.

Esterifikasi asam karboksilat dengan alkohol dapat dipenuhi dengan katalis asam yang mempercepat terbentuknya produk. Katalis asam yang telah digunakan dalam



reaksi ini diantaranya adalah asam sulfurit, fosforit, dan hidroklorit. Namun, penggunaan asam tersebut memiliki beberapa kendala dalam penanganan dan tidak ramah lingkungan. Oleh karena itu katalis heterogen yang aktif dan stabil menjadi alternatif yang menjanjikan.

Biodiesel mengandung campuran alkil ester asam lemak rantai panjang turunan minyak atau lemak yang memiliki sifat seperti diesel (Corma dkk, 2007). Dibandingkan dengan diesel, biodiesel bersifat biodegradabel dan lebih ramah lingkungan. Proses industri untuk mempersiapkan biodiesel melalui proses transesterifikasi trigliserida dengan alkohol adalah dengan menggunakan katalis basa Brønsted (Huber, 2006). Namun, proses ini memerlukan material dengan kandungan air rendah untuk membatasi netralisasi katalis dalam air, selain itu FFA yang rendah untuk menghindari pembentukan sabun. Reaksi esterifikasi merupakan alternatif untuk mengatasi permasalahan produksi biodiesel dengan material kaya FFA.

### 2.5.2 *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD)

Minyak kelapa sawit merupakan minyak sayur yang digunakan secara meluas di seluruh dunia. Selama proses penghilangan asam lemak dan ketengikan, produk samping berupa *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD) dihasilkan. PFAD memiliki harga yang lebih murah dibandingkan minyak suling lain, sehingga memiliki potensial tinggi sebagai bahan biodiesel. PFAD juga mengandung 85-95% asam lemak dan 5-15% trigliserida, yang keduanya dapat dimanfaatkan dalam produksi biodiesel. Adapun kandungan senyawa lain pada PFAD adalah vitamin E, fitosterol, dan skualen (Estiasih dkk., 2013).

Chongkhong dkk. (2007) telah meneliti produksi *Fatty Acid Methyl Ester* (FAME) dari PFAD dengan kandungan FFA 93% menggunakan katalis asam sulfurat pada reaktor *batch* dan *continuous*. Kandungan FFA berkurang dari 93% menjadi 2%. Mongkolbovornkij dkk. (2010) menggunakan katalis  $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$  dan  $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  untuk produksi FAME dengan hasil sampai 93,7%.



### 2.5.3 Reaksi Esterifikasi dengan UiO-66

Cirujano dkk. (2014) membuktikan dalam penelitiannya bahwa Zr-MOF merupakan katalis yang aktif dan stabil dalam reaksi esterifikasi asam lemak jenuh maupun tidak jenuh dengan metanol/etanol. Pada reaksi esterifikasi asam laurat, reaksi dengan metanol lebih cepat dari etanol. Hal ini disebabkan karakter nukleofilik metanol lebih tinggi. Selain itu, jika dibandingkan, reaksi dengan katalis UiO-66-NH<sub>2</sub> lebih aktif daripada UiO-66. Adapun Rachmawati (2014) dan Hapsari (2015) melaporkan aktivitas katalis Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> pada reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol yang ditunjukkan oleh tabel 2.9 dan 2.10. Sebelum reaksi esterifikasi, kadar FFA pada PFAD sebesar 89,09%.

Tabel 2.9 Konversi FFA hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol

Katalis	V NaOH (mL)	% FFA akhir	% Konversi FFA
-	14,45	36,99	58,48
UiO-66-NH <sub>2</sub>	13,9	35,58	60,06
Al-UiO-66-NH <sub>2</sub> (Zr/Al 0,5)	10,05	25,73	71,12
Al-UiO-66-NH <sub>2</sub> (Zr/Al 0,3)	6,5	16,64	81,32

Sumber: Rachmawati, 2014

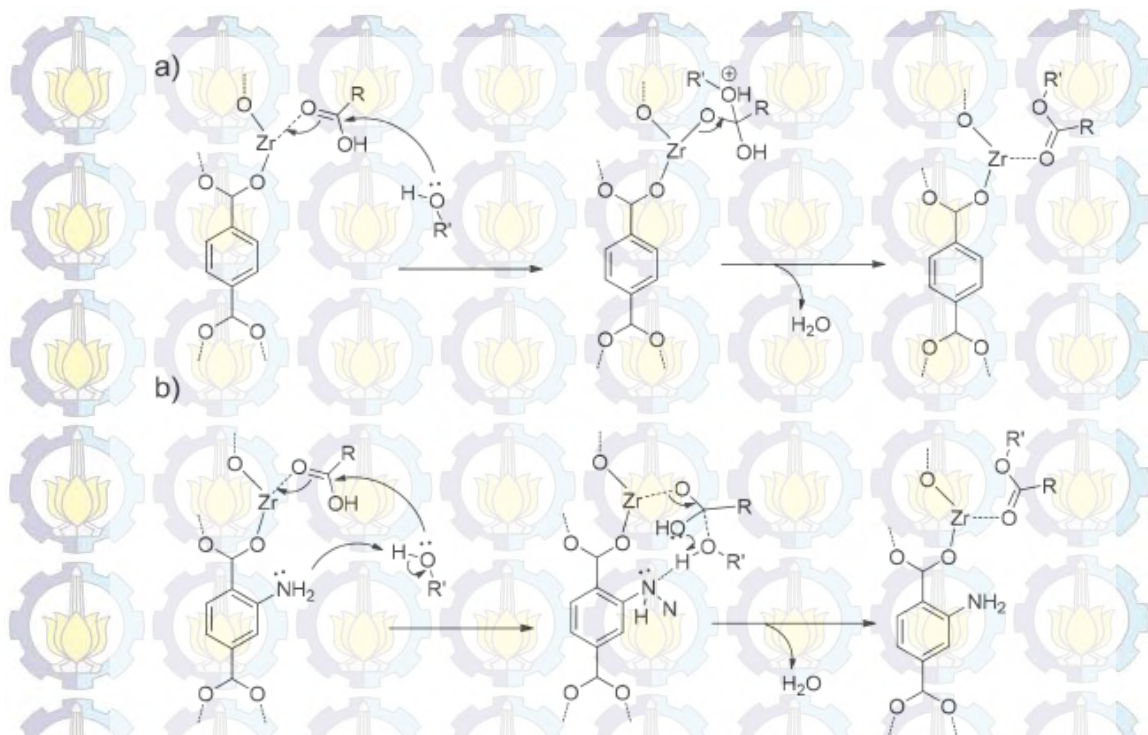
Tabel 2.10 Konversi FFA hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol

Katalis	V NaOH (mL)	% FFA akhir	% Konversi FFA
-	14,70	37,63	57,79
UiO-66	13,40	34,30	61,52
Al-UiO-66 (Zr/Al 0,3)	13	33,28	62,67

Sumber: Hapsari, 2015

Pada UiO-66, sifat katalitik tergantung pada karakter asam material yang dapat dirancang dengan penambahan gugus fungsi dalam strukturnya (Kim dkk, (2012), Vermoortele dkk. (2011), Timofeeva dkk., 2014). Morris dkk. menyebutkan bahwa seperti gugus amino dalam sintesis adalah dalam bentuk garam  $-NH_3^+Cl^-$  akibat hidrolisis  $ZrCl_4$  dan pelepasan HCl selama proses. Elektroegativitas gugus  $NH_3^+$  yang tinggi dapat berperan sebagai gugus penarik elektron yang meningkatkan karakter asam Lewis pada okso-klaster zirkonium. Adapun Xamena dkk. (2012), Yang dkk. (2014), Marglefsky dkk. (2008), menerangkan bahwa UiO-66-NH<sub>2</sub> dapat bertindak sebagai dual katalis asam-basa untuk reaksi esterifikasi sebagaimana ditunjukkan Gambar 2.11.





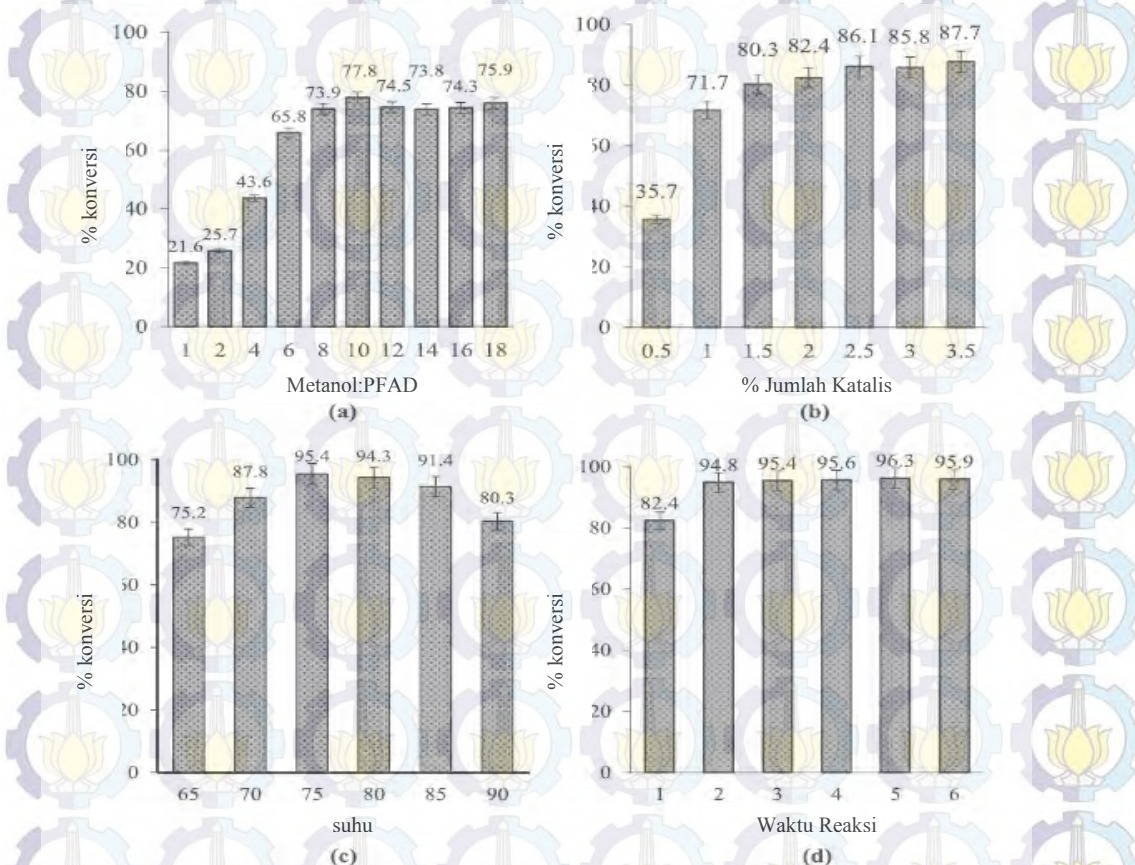
Gambar 2.11 Mekanisme reaksi esterifikasi (a) UiO-66 dan (b) UiO-66(NH<sub>2</sub>) (Cirujano dkk, 2014)

Dalam aktivasi dualisme ini, untuk memperoleh aktivitas dan selektivitas yang tinggi, dibutuhkan pasangan sifat asam dan basa yang besesuaian. Situs asam Lewis Zr pada UiO-66-NH<sub>2</sub> dapat menyerap asam lemak sehingga meningkatkan karakter elektrofilik atom karbon karboksilat. Disamping itu, meskipun gugus -NH<sub>2</sub> pada UiO-66-NH<sub>2</sub> tidak terlalu basa untuk deprotonasi CH<sub>3</sub>OH menghasilkan CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>, gugus tersebut masih dapat membentuk ikatan hidrogen yang akan meningkatkan karakter nukleofilik atom O alkohol sehingga dapat terjadi kondensasi akibat aktivasi karbon karboksilat dari asam lemak. Jadi, meskipun UiO-66-NH<sub>2</sub> memiliki situs asam yang lebih lemah daripada UiO-66, aktivitas katalitiknya yang lebih besar dapat dijelaskan dengan terjadinya mekanisme aktivasi dualisme.



#### 2.5.4 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Reaksi Esterifikasi

Faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi esterifikasi, diantaranya adalah rasio alkohol terhadap minyak, jumlah katalis, suhu, dan waktu reaksi sebagaimana ditunjukkan oleh Gambar 2.12.



Gambar 2.12 Kurva konversi FFA terhadap (a) jumlah alkohol:PFAD, (b) jumlah katalis, (c) suhu, dan (d) waktu reaksi (Lokman dkk. (2015))

##### a. Rasio Alkohol terhadap PFAD

Rasio alkohol terhadap PFAD merupakan variabel yang penting dalam menentukan konversi FFA. Lokman dkk. (2015) melaporkan bahwa konversi FFA dengan katalis glukosa tersulfurasi meningkat seiring dengan peningkatan rasio molar ekuivalen metanol terhadap PFAD dari 1:1 sampai 10:1. Ketika rasio meningkat dari 10:1 sampai 18:1, tidak terjadi perubahan yang signifikan, sebagaimana ditunjukkan Gambar 2.12 (a). Reaksi esterifikasi merupakan reaksi reversibel, sehingga penambahan metanol menggeser kesetimbangan ke arah



produk. Namun, ketika metanol berlebih, produksi air berlebih dan bereaksi dengan FAME sehingga reaksi menjadi berbalik.

#### ***b. Jumlah katalis***

Lokman dkk. (2015) juga melaporkan pengaruh jumlah katalis glukosa tersulfurasi terhadap konversi FFA. Konversi FFA meningkat seiring dengan peningkatan jumlah katalis sebesar 0,5 sampai 2,5%. Namun, penambahan katalis berikutnya tidak menunjukkan perubahan yang signifikan, sebagaimana ditunjukkan Gambar 2.12 (b). Hal ini disebabkan oleh laju transfer massa atau laju kontak diantara katalis, metanol, dan PFAD mencapai kondisi optimum.

#### ***c. Suhu***

Berdasarkan Gambar 2.12 (c), suhu optimum reaksi dicapai pada 75 °C. Ketika suhu dinaikkan, konversi FFA dengan katalis glukosa tersulfasi mengalami penurunan. Hal ini dijelaskan bahwa pada suhu 75 °C, energi aktivasi cukup untuk protonasi gugus karbonil dari FFA dan memberikan laju reaksi maksimum (Lokman dkk., 2015).

#### ***d. Waktu Reaksi***

Konversi FFA yang tinggi dapat dicapai dengan menyediakan waktu kontak yang cukup. Lokman dkk. (2015) melaporkan bahwa konversi maksimum FFA dengan katalis glukosa tersulfonasi diperoleh dengan waktu kontak selama 2 jam. Sedangkan waktu kontak di atas 2 jam tidak memberikan peningkatan konversi yang signifikan, sebagaimana ditunjukkan Gambar 2.12 (d).

### **2.6 Instrumentasi**

#### **2.6.1 X-Ray Diffraction (XRD)**

XRD merupakan teknik karakterisasi padatan yang sering digunakan untuk identifikasi material, menentukan struktur kristal, dan kristalinitas. Data difraktogram hasil eksperimen dicocokkan dengan standard untuk identifikasi material dan menentukan struktur kristal. Sedangkan kristalinitas ditentukan dengan membandingkan intensitas puncak karakteristik sampel. Prinsip XRD

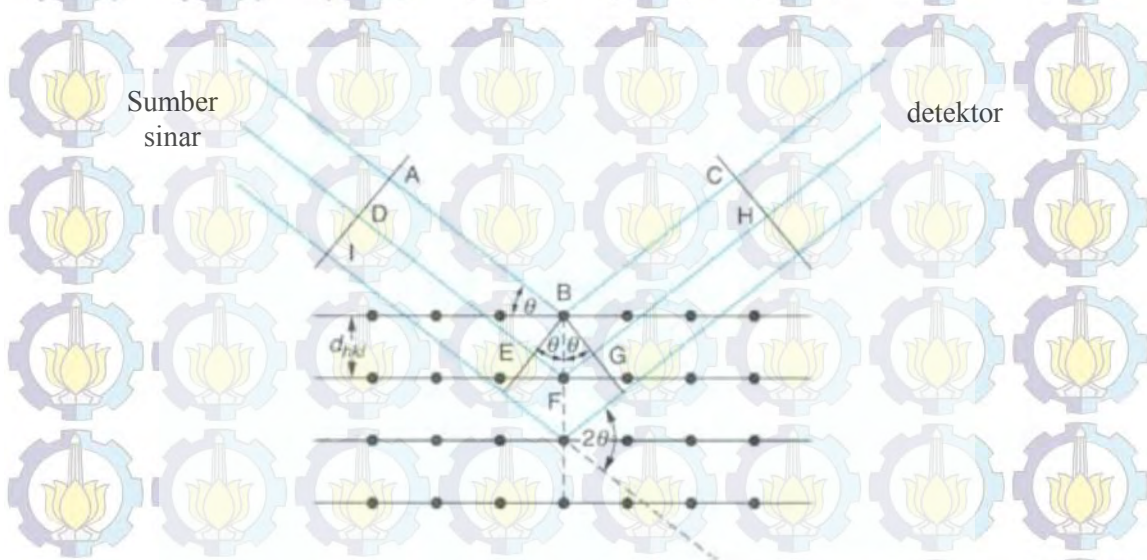


ditunjukkan oleh Gambar 2.13, yaitu sinar-X yang ditembakkan dari sumbernya akan mengenai bidang kristal dan dipantulkan, kemudian diterima oleh detektor.

Posisi sumber sinar, bidang kristal, dan detektor harus tepat agar memenuhi Hukum Bragg sebagai berikut:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

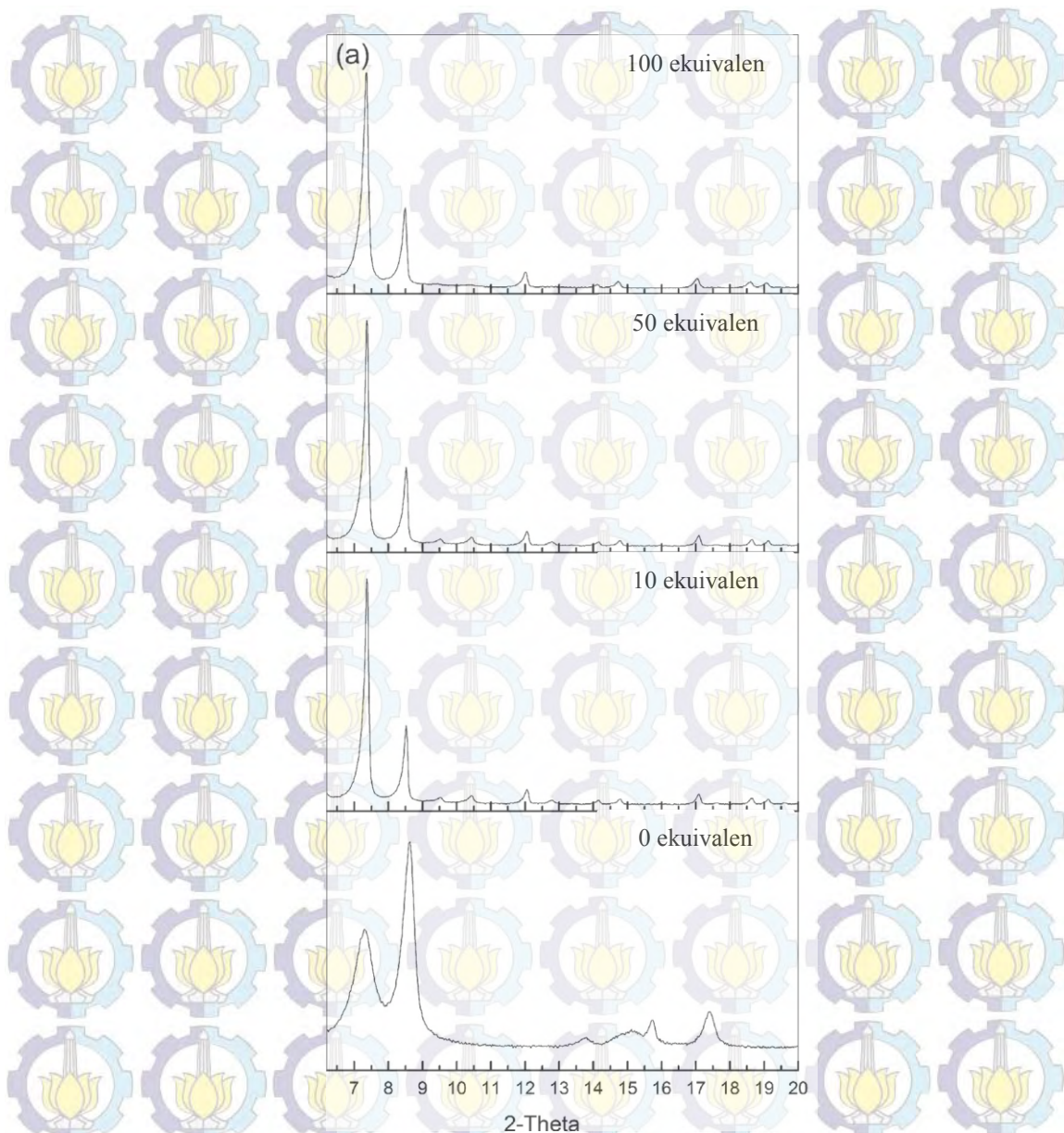
$n$ ,  $\lambda$ ,  $d$ , dan  $\theta$  berturut-turut adalah orde, panjang gelombang, jarak antar kisi, dan sudut datang. Pola difraksi yang dihasilkan bersifat khas dan tertentu sesuai dengan kisi kristal, parameter sel, dan panjang gelombang sinar-X yang digunakan.



Gambar 2.13 Prinsip Dasar Difraksi Sinar-X (Smart & Moore, 2005)

Ren dkk. (2014) telah meneliti UiO-66 yang disintesis dengan variasi rasio Zr terhadap modulator. Berdasarkan Gambar 2.14, puncak karakteristik UiO-66 muncul pada nilai  $2\theta$  7,4°; 8,5°; 14,1°; 14,7°; 17°; 18,6°; dan 19,1°. Pada sintesis tanpa modulator, puncak dengan nilai  $2\theta = 7,4^\circ$  relatif lebih rendah terhadap  $2\theta = 8,5^\circ$  dan puncaknya mengalami pelebaran yang menunjukkan kristalinitas rendah. Adapun penambahan modulator asam format berhasil meningkatkan derajat kristalinitas UiO-66.





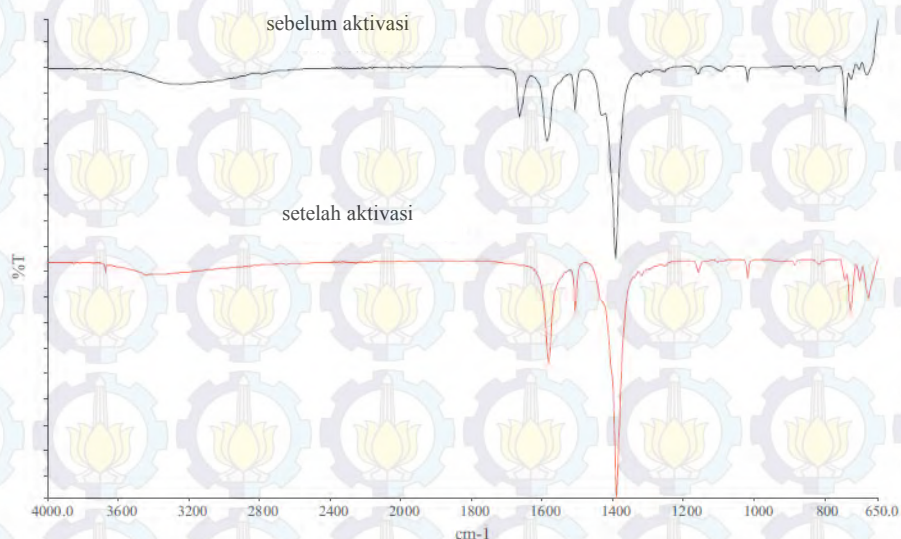
Gambar 2.14 Difraktogram UiO-66 (Ren dkk., 2014).

### 2.6.2 *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*

FTIR melibatkan absorpsi radiasi elektromagnetik pada daerah IR yang menyebabkan perubahan energi vibrasi molekul. Hal tersebut dapat digunakan untuk mengidentifikasi senyawa organik dan anorganik melalui informasi gugus fungsi (Skoog dkk., 2007). Adanya perbedaan struktur kimia setiap material akan memberikan vibrasi karakteristik sehingga identifikasi dapat dilakukan (Sibilia, 1996). Spektrum FTIR dari UiO-66 yang disintesis oleh Abid dkk., (2012) ditunjukkan oleh Gambar 2.15. Puncak pada  $1550\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan



vibrasi oleh gugus karboksilat ( $\text{C}=\text{O}$ ) yang berkoordinasi dengan logam. Selain itu, vibrasi  $\text{C}=\text{C}$  senyawa aromatik dari *linker* organik muncul pada daerah  $1450\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ . Kemudian puncak tajam pada daerah  $1400\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya ikatan  $\text{C}-\text{O}$  dan  $\text{C}-\text{OH}$  dari gugus asam karboksilat.

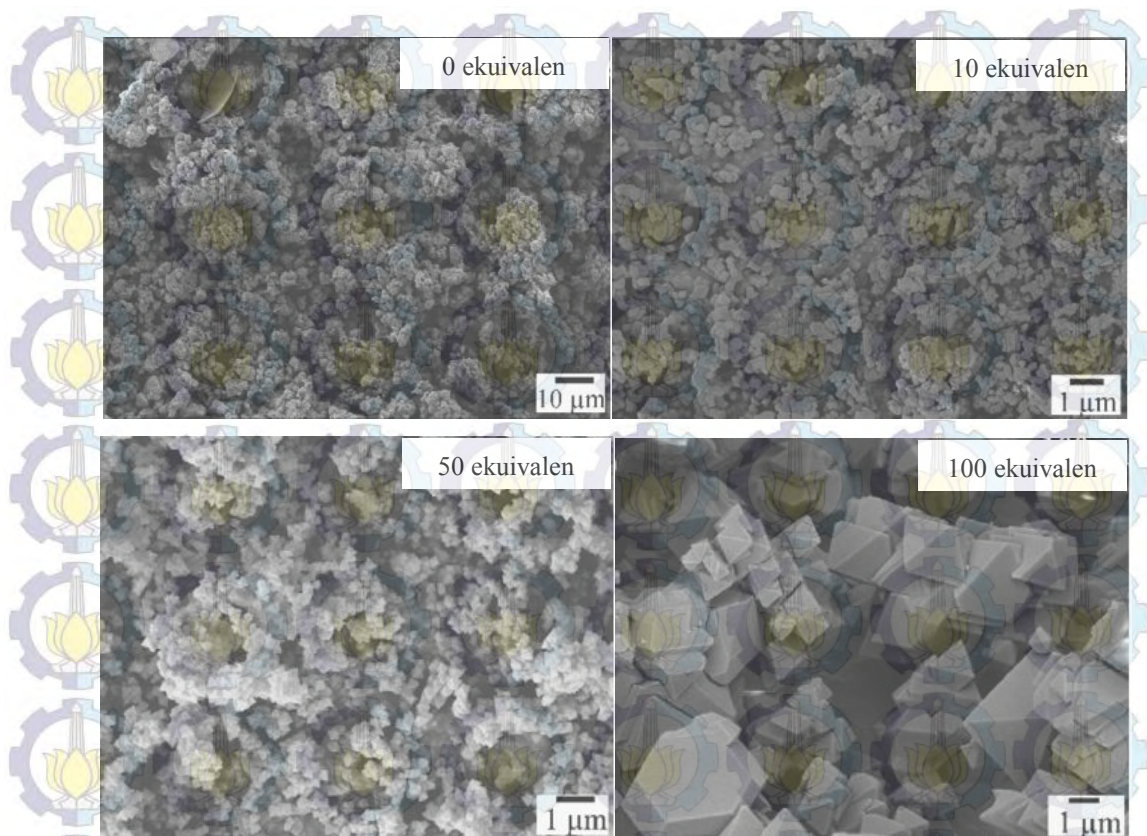


Gambar 2.15 Spektrum FTIR UiO-66 (Abid dkk., 2012)

### 2.6.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM telah diaplikasikan dalam studi permukaan logam, keramik, polimer, komposit, dan material biologi. Prinsip kerjanya yaitu menembakkan elektron energi tinggi pada permukaan sampel. Permukaan sampel yang dikenai sinar elektron akan memantulkan kembali sinar elektron sekunder dari sampel. Sinar pantulan elektron yang memiliki intensitas tinggi akan dideteksi oleh detektor dan diolah dengan program pengolahan citra yang terdapat pada komputer (Gedde, 1995). Pada hasil sintesis UiO-66 dengan modulator yang dilakukan oleh Ren dkk. (2014), dijelaskan bahwa penambahan modulator asam format menurunkan derajat aglomerasi. Berdasarkan Gambar 2.16, sintesis tanpa modulator menghasilkan partikel dengan bentuk yang tidak teratur dan teraglomerasi. Sedangkan penambahan 100 ekuivalen modulator membuat kristal berbentuk oktahedral dengan ukuran partikel  $1\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ .





Gambar 2.16 Hasil SEM UiO-66 (Ren dkk., 2014)

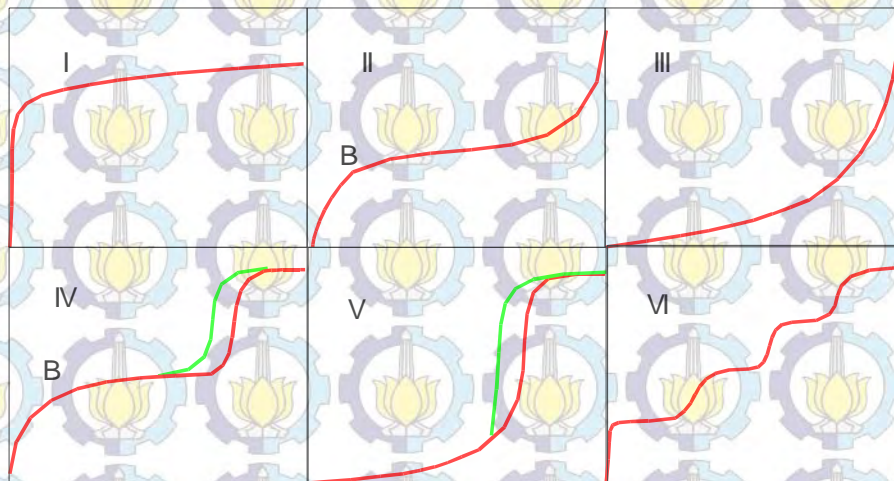
#### 2.6.4 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Luas permukaan, volume pori, dan ukuran pori dapat ditentukan dengan pengukuran fisisorpsi, yaitu adsorpsi-desorpsi nitrogen pada temperatur yang sangat rendah (77 K) dan tekanan vakum. Adsorpsi-desorpsi nitrogen terjadi melalui ikatan yang lemah, karena adanya interaksi dipol antara adsorbat dengan adsorben. Nitrogen dipilih sebagai adsorbat karena bersifat inert. Sebelum diuji, kontaminan dalam sampel dihilangkan melalui proses *degassing*. Luas permukaan diperoleh dari volume adsorpsi monolayer pada tekanan relatif rendah, sedangkan ukuran pori ditentukan oleh volume gas dalam pori-pori.

Berdasarkan Gambar 2.17, ada 6 tipe isoterm adsorpsi yang digunakan untuk menentukan luas permukaan dan pori (Gregg dan Sing, 1991). Tipe I khas untuk fisisorpsi gas pada padatan mikropori dan mengikuti adsorpsi isotermal Langmuir. Tipe II menunjukkan adsorpsi multilayer pada padatan tidak berpori. Tipe III dimiliki material dengan gaya kohesi yang lebih kuat antara molekul adsorbat daripada adhesi molekul adsorbat dengan adsorben. Tipe IV dan V khas

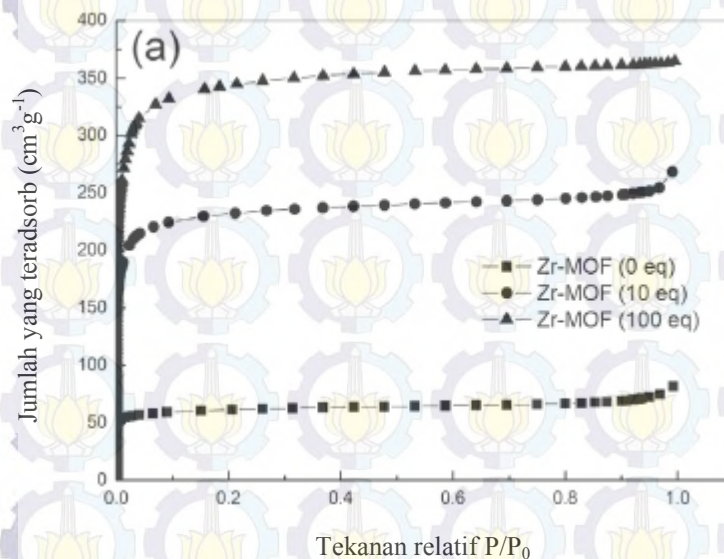


untuk mesopori yang memiliki loop histerisis akibat kondensasi kapiler dalam pori pada tekanan tinggi. Tipe VI biasanya dimiliki oleh adsorpsi nitrogen pada karbon tertentu yang tidak berpori.



Gambar 2.17 Tipe Grafik Isotermal Adsorpsi-Desorpsi (Gregg dan Sing, 1991)

Berdasarkan Gambar 2.18, isoterm adsorpsi nitrogen pada 77K dari UiO-66 menunjukkan isoterm tipe I, yaitu material mikropori. Luas permukaan yang ditentukan dengan metode Langmuir adalah 273, 1032, dan 1581  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  untuk sampel dengan penambahan modulator 0, 1, dan 100. Volume pori dari UiO-66 juga meningkat seiring dengan peningkatan jumlah modulator (Ren dkk., 2014).



Gambar 2.18 Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi  $\text{N}_2$  dari UiO-66 (Ren dkk., 2014)



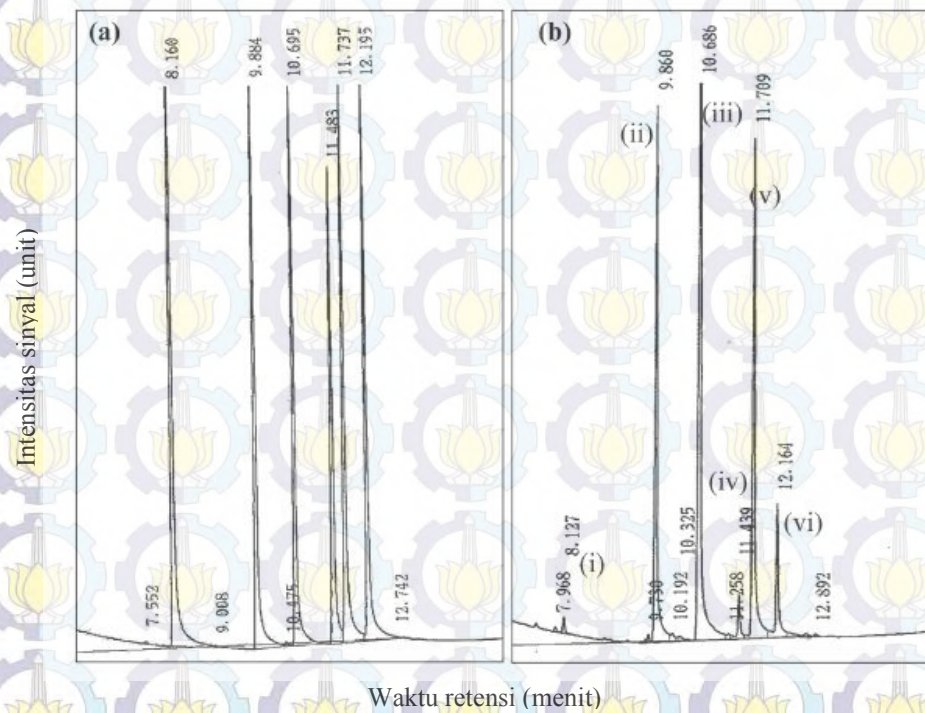
### 2.6.5 Gas Chromatography (GC)

Kromatografi gas merupakan metode yang umum digunakan untuk memisahkan dan menentukan komponen campuran organik. Pemisahan campuran dilakukan berdasarkan perbedaan migrasi antara fasa gerak dan fasa diamnya. Fasa diam dapat berupa cairan yang didukung pada suatu padatan inert, sedangkan fasa gerak berupa gas inert seperti Helium, Nitrogen, dan Argon. Suatu sampel berupa campuran akan dibawa oleh fasa gerak dan dipisahkan melalui interaksi dengan fasa diam berdasarkan perbedaan afinitasnya. Zat yang afinitasnya lebih rendah dari fasa diam akan keluar lebih awal dibandingkan dengan zat yang afinitasnya lebih tinggi. Komponen utama dari GC adalah gas pembawa, injector, kolom, oven, dan detektor (Skoog dkk., 2007).

Analisis GC dapat digunakan sebagai uji kualitatif dan kuantitatif. Uji kualitatif untuk mengidentifikasi kromatogram dapat dilakukan dengan membandingkan waktu retensi analit dengan standar. Waktu retensi adalah waktu yang dibutuhkan sampel untuk mencapai detektor. Uji kuantitatif kromatogram dilakukan dengan membandingkan puncak analit dengan standar. Data diperoleh dari membandingkan tinggi puncak, luas area, kurva kalibrasi eksternal standard an internal standar (Skoog dkk., 2007).

Gambar 2.19 menunjukkan kromatogram produk esterifikasi PFAD dengan metanol yang diporkan oleh Lokman dkk. pada tahun 2015. Berdasarkan kromatogram, lima komponen FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*) telah teridentifikasi. Komponen yang teridentifikasi tersebut adalah metil palmitat sebesar 45,1%; metil oleat 40,3%; metil linoleat 8,3%; metil stearat 4,2%; dan metil miristat 2,1%.





Gambar 2.19 Kromatogram (a) standar FAME dan (b) produk esterifikasi (Lokman dkk., 2015).



## BAB 3

### METODOLOGI PENELITIAN

#### 3.1 Alat dan Bahan

##### 3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan untuk sintesis dalam penelitian ini antara lain gelas kimia, gelas ukur, labu ukur, kaca arloji, botol *Duran*, pengaduk kaca, pengaduk magnetik, termometer, pipet tetes, pipet volume, oven, dan neraca analitik, sedangkan instrument untuk karakterisasi hasil sintesis meliputi *X-ray Diffractometer* (XRD) Philips X'Pert PN-1830, spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR) Shimadzu *Instrument Spectrum One* 8400S, *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX) Zeiss EVO MA 10, dan adsorpsi desorpsi N<sub>2</sub> *Quantachome*. Hasil reaksi esterifikasi dianalisis dengan *Gas Chromatography* (GC).

##### 3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan untuk sintesis dalam penelitian ini adalah zirkonium tetraklorida (ZrCl<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich, 99%), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Merck, 99%), asam amino 1,4-benzendikarbosilat (NH<sub>2</sub>-BDC, Sigma-Aldrich, 99%), N,N-dimetilformamida (DMF, Sigma-Aldrich, 99%), asam asetat (CH<sub>3</sub>COOH, Sigma-Aldrich, 95%), aseton ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, Sigma-Aldrich, 99%), kloroform (CHCl<sub>3</sub>, Merck, 99%), sedangkan bahan untuk uji katalitik meliputi *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD) PT. Sinar Mas, metanol (CH<sub>3</sub>OH, Merck, 99,9%), natrium hidroksida (Sigma-Aldrich, 97%), Asam oksalat (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich, 99%), n-heksana (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, Merck 97%), dan isopropanol (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, Merck 99%).

#### 3.2 Prosedur Kerja

##### 3.2.1 Sintesis Al-UiO-66-NH<sub>2</sub>

Sintesis UiO-66-NH<sub>2</sub> dilakukan dengan variasi rasio ZrCl<sub>4</sub> terhadap Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,3 dan 0,5 sesuai penelitian yang dilakukan oleh Rachmawati (2014). Pertama dilakukan sintesis untuk rasio Zr/Al 0,5 dengan melakukan pelarutan



0,6117 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dalam 40 mL DMF. Lalu sebanyak 0,546 g BDC- $\text{NH}_2$  ditambahkan ke dalam larutan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sementara itu, ditempat terpisah dilarutkan 0,699 g  $\text{ZrCl}_4$  dalam 20 mL DMF. Larutan  $\text{ZrCl}_4$  kemudian ditambahkan ke dalam campuran  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan BDC- $\text{NH}_2$ . Setelah itu campuran diaduk dengan pengaduk magnetik selama 30 menit. Campuran yang terbentuk dalam botol *Duran* kemudian ditutup dan dimasukkan dalam oven pada suhu 120 °C selama 24 jam (Cavka dkk, 2008). Setelah 24 jam berreaksi, campuran kemudian didinginkan dan endapan yang terbentuk dipisahkan melalui dekantasi. Lalu endapan direndam dalam 45 mL DMF selama 24 jam, dilanjutkan pencucian dengan 20 mL kloroform selama 24 jam. Pencucian dengan kloroform dilakukan sebanyak dua kali. Endapan yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada suhu 90 °C selama 2 jam. Setelah itu, padatan yang diperoleh dikarakterisasi dengan *X-ray diffraction* (XRD Phillips Expert), spektrofotometer FTIR Shimadzu 8400S, *Scanning Electron Microscope* (SEM-Zeiss EVO MA10), dan Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen Quantachrome. Selanjutnya dilakukan sintesis UiO-66- $\text{NH}_2$  dengan rasio Zr/Al 0,3 dengan prosedur yang sama, namun jumlah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang ditambahkan sebanyak 1,0196 g.

### 3.2.2 Sintesis Al-UiO-66- $\text{NH}_2$ dengan Modulator

Sintesis Al-UiO-66- $\text{NH}_2$  dengan modulator dilakukan dengan prosedur yang sama dengan sintesis Al-UiO-66- $\text{NH}_2$ , akan tetapi setelah proses penambahan larutan  $\text{ZrCl}_4$  ke dalam campuran  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan BDC- $\text{NH}_2$ , sejumlah asam asetat ditambahkan diikuti pengadukan dengan pengaduk magnetik. Variasi rasio BDC- $\text{NH}_2$  terhadap  $\text{CH}_3\text{COOH}$  adalah 1:30, 1:50, dan 1:100 (Schaate dkk., 2011; Ren dkk., 2014), yaitu berturut-turut dengan penambahan asam asetat sebanyak 5,1; 8,6; dan 17,1 mL.


### 3.2.3 Esterifikasi *Free Fatty Acid Distillate* (PFAD) dengan metanol

Reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol dilakukan pada variasi rasio minyak terhadap alkohol sebesar 1:20, 1:25, dan 1:30, serta variasi waktu selama 1, 2, dan 3 jam. Katalis yang digunakan juga divariasi sesuai dengan jenis padatan



hasil sintesis. Untuk reaksi esterifikasi dengan rasio 1:20 selama 1 jam dengan katalis  $\text{Al(0,5)-UiO-66-NH}_2$ , sebanyak 3 g PFAD dan 8,5 mL  $\text{CH}_3\text{OH}$  dimasukkan ke dalam labu bundar. Lalu 0,15 g katalis (5% dari berat PFAD) ditambahkan dalam labu bundar dan direaksikan pada suhu  $65^\circ\text{C}$ . Campuran direfluks selama 1 jam sambil diaduk dengan pengaduk magnetik pada kecepatan 600 rpm. Reaksi esterifikasi dengan variasi yang lain dilakukan dengan prosedur yang sama. Pada variasi rasio PFAD terhadap  $\text{CH}_3\text{OH}$  1:25 dan 1:30, jumlah  $\text{CH}_3\text{OH}$  yang digunakan berturut-turut adalah 10,6 dan 12,7 mL.

Langkah selanjutnya adalah menentukan % FFA (*Free Fatty Acid*). Proses diawali dengan memasukkan hasil reaksi ke dalam corong pisah lalu ditambah dengan n-heksana, setelah itu dikocok dan didiamkan hingga terbentuk 2 fasa. Fasa atas adalah fraksi n-heksana dan fasa bawah merupakan fraksi metanol. Fraksi n-heksana yang merupakan biodiesel kemudian diuapkan. Sebanyak 0,5 mL biodiesel dilarutkan dalam isopropanol lalu dititrasi dengan  $\text{NaOH}$  0,1 N terstandarisasi. Volume  $\text{NaOH}$  yang terpakai dalam titrasi kemudian dimasukkan pada rumus (3.1) untuk menghitung % FFA.

- 
- (1) Statif
  - (2) Air keluar
  - (3) Termometer
  - (4) Air masuk
  - (5) Klem
  - (6) Kondensor
  - (7) Labu bundar
  - (8) Magnetic stirrer
  - (9) Penangas
  - (10) Hot plate

Gambar 3.1 Reaktor untuk reaksi esterifikasi



Selain dengan perhitungan FFA, hasil reaksi esterifikasi juga diidentifikasi komponennya dengan *Gas Chromatography* (GC). Instrumen dilengkapi dengan detektor ionisasi nyala (FID) dan kolom kapiler Agilent 19095N-123. Data yang diperoleh berupa kromatogram yang dibandingkan dengan standar eksternal untuk dapat mengetahui jenis komponen dan konversinya.

### **3.3 Karakterisasi Padatan**

#### **3.3.1 X-Ray Diffraction (XRD)**

Identifikasi sampel UiO-66 hasil sintesis dilakukan dengan X-ray Difraktometer. Pola hamburan difraksi sinar-X diperoleh dari radiasi  $\text{CuK}\alpha$  pada panjang gelombang 1,54056 Å dengan voltase 40 kV dan arus 30 mA. Analisis dilakukan pada rentang sudut  $2\theta$  sebesar  $5\text{--}50^\circ$  dengan interval  $0,020^\circ$ . Data yang diperoleh berupa difraktogram antara intensitas dan sudut  $2\theta$  yang kemudian dicocokkan dengan standar.

#### **3.3.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)**

Analisis spektrofotometer inframerah dilakukan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat pada padatan. Sampel UiO-66 ditambah dengan senyawa KBr dengan perbandingan senyawa dan KBr yaitu 1:99. Campuran tersebut kemudian digerus secara bersamaan pada cawan sampai tercampur sempurna. Hasil pencampuran dimasukkan dalam *press holder*, kemudian ditekan sampai terbentuk pelet. Pelet tersebut ditempatkan dalam *sample holder* dan direkam spektranya pada daerah bilangan gelombang  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  dengan resolusi  $4\text{ cm}^{-1}$ .

#### **3.3.3 Scanning Electron Microscope (SEM)**

Sampel UiO-66 yang akan dianalisis dengan SEM *dicoating* terlebih dahulu. Sampel diletakkan di permukaan *sample holder* yang telah diberi carbon *tipe*, kemudian dilakukan *coating* pada sampel (dilapisi dengan emas tipis). Setelah itu sampel dimasukkan dalam ruang sampel pada instrumen SEM dan dilakukan pengamatan morfologi sampel.



### 3.3.4 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Isoterm adsorpsi desorpsi nitrogen diamati dengan instrumen *Quanta Chrome*. Hal yang perlu dilakukan sebelum analisis ini adalah sampel UiO-66 sebanyak 0,2 gram divakum selama 3 jam pada 300°C kemudian dialiri gas Nitrogen pada 77 K. Luas permukaan spesifik ( $S_{BET}$ ) dihitung dengan persamaan BET (Brunauer-Emmet-Teller), sedangkan distribusi ukuran pori (*pore size distribution/ PSD*) dianalisis menggunakan metode BJH (Barret-Joiner-Halenda).

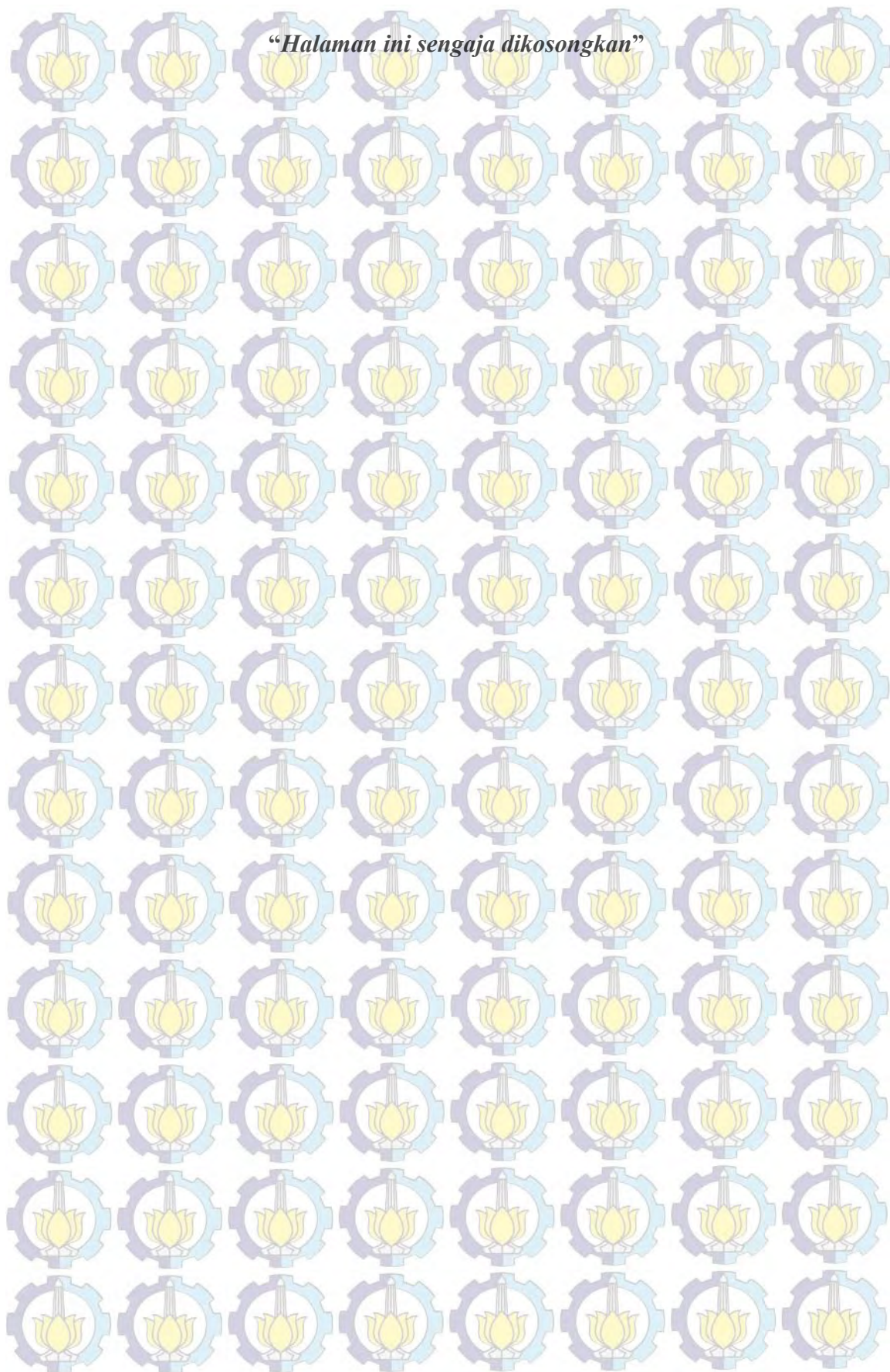
### 3.4 Perhitungan Hasil Reaksi Esterifikasi

Persentase aktivitas berupa konversi FFA dapat ditentukan melalui perhitungan dengan rumus sebagai berikut:

$$\begin{aligned} \text{■ \% FFA} &= \frac{\text{a} \times \text{a} \times \text{r asam Lemak}}{\text{assa sampel x}} \times \text{x} \quad (3.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{■ Konversi \% FFA} &= \frac{\text{awal} - \text{akhir}}{\text{awal}} \times \text{x} \quad (3.2) \end{aligned}$$







## BAB 4

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini, sintesis UiO-66-NH<sub>2</sub> dan Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> telah berhasil dilakukan dengan metode solvotermal pada suhu 120 °C selama 24 jam. Reaktan yang digunakan adalah zirkonium tetraklorida (ZrCl<sub>4</sub>) dan asam 1,4-aminobenzendikarboksilat (BDC-NH<sub>2</sub>) dengan pelarut N,N-dimetilformamida (DMF), serta alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sebagai sumber ion Al<sup>3+</sup> dan asam asetat (CH<sub>3</sub>COOH) sebagai modulator. Pada Bab ini disajikan data pengamatan dan pembahasan dari sintesis dan karakterisasi padatan yang dihasilkan serta aktivitasnya pada reaksi esterifikasi PFAD (*Palm Fatty Acid Distillate*) dengan metanol (CH<sub>3</sub>OH).

#### 4.1. Sintesis UiO-66-NH<sub>2</sub> dan Al-UiO-66-NH<sub>2</sub>

Sintesis UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan penambahan ion Al<sup>3+</sup> telah dilakukan secara solvotermal dalam wadah tertutup berupa botol “Duran”, yang tahan terhadap pemanasan sampai suhu 140 °C, sesuai prosedur yang telah dilaporkan oleh Cavka dkk. (2008) dan Rachmawati (2015). Reaksi dalam reaktor yang tertutup rapat bertujuan agar uap larutan tidak keluar, sehingga dapat berperan sebagai pengaduk yang membuat sistem terus tercampur (Lee dkk., 2013). Proses diawali dengan pencampuran antara BDC-NH<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dalam DMF hingga dihasilkan campuran heterogen berwarna kuning muda (campuran 1). Sementara pada wadah yang terpisah, dilakukan pelarutan ZrCl<sub>4</sub> dengan DMF sampai homogen. DMF digunakan sebagai pelarut karena bersifat polar non-protik yang akan membantu deprotonasi ligan (Chui dkk, 1999). Kemudian larutan ZrCl<sub>4</sub> ditambahkan ke dalam campuran 1 sambil diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Setelah proses solvotermal pada suhu 120 °C selama 24 jam dihasilkan campuran dengan endapan kuning pucat. Endapan yang terbentuk lalu dipisahkan dari filtratnya dan dicuci melalui perendaman dengan DMF selama 24 jam untuk menghilangkan sisa reaktan yang tidak bereaksi (Kim dkk., 2012; Sumida dkk., 2011). Proses pencucian dilanjutkan dengan kloroform sebanyak dua kali untuk



menghilangkan sisa pelarut (Abid dkk., 2012). Pada proses ini, DMF yang terperangkap dalam pori akan larut sehingga proses penghilangan DMF melalui pencucian dengan kloroform ini tidak mempengaruhi struktur dari padatan yang terbentuk (Yan dkk., 2014). Padatan lalu dikeringkan pada suhu 90 °C selama 2 jam. Pada penelitian ini telah disintesis UiO-66-NH<sub>2</sub> dan Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan variasi penambahan Al pada Zr/Al sebesar 0,5 dan 0,3 sehingga dihasilkan padatan yang berwarna kuning pucat dengan notasi berturut-turut UiO-66-NH<sub>2</sub>, Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> dan Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub>, seperti ditunjukkan oleh Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Padatan hasil sintesis a) UiO-66-NH<sub>2</sub>, b) Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>, dan c) Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub>

Gambar 4.1 memperlihatkan warna kuning padatan yang memudar seiring dengan peningkatan jumlah Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dalam reaksi. Terbentuknya warna kuning pada padatan akibat adanya gugus -NH<sub>2</sub> dalam ligan BDC. Menurut Shen dkk. (2013), adanya gugus -NH<sub>2</sub> mempengaruhi kemampuan fotoabsorpsi, yaitu bergesernya absorpsi dari panjang gelombang 270 nm (untuk ligan BDC tanpa gugus -NH<sub>2</sub>) ke arah daerah sinar tampak sekitar 360 nm (Silva dkk., 2010). Ketika gugus fungsional masuk pada cincin aromatik, maka nitrogen dari gugus -NH<sub>2</sub> menyediakan pasangan elektron bebas untuk interaksi dengan orbital p dari cincin benzena. Densitas elektron didonasikan ke orbital antibonding sehingga posisi HOMO meningkat dan absorpsi menuju daerah sinar tampak (Long dkk.,



2012; Chavan dkk., 2014). Hasil serupa juga terjadi ketika gugus  $-NH_2$  ditambahkan pada MIL-125(Ti), salah satu jenis MOF yang tersusun dari logam titanium dan ligan BDC. Fu dkk. (2012) menyebutkan bahwa MIL-125(Ti) mengalami peningkatan puncak absorpsi optik dari panjang gelombang 250 nm menjadi 400 nm sehingga padatan berubah dari warna putih menjadi kuning.

Penambahan  $Al_2O_3$  pada sintesis UiO-66- $NH_2$  berdasarkan analogi penambahan  $Al_2O_3$  pada  $ZrO_2$  yang berhasil meningkatkan jumlah sisi aktif (Gao dkk., 1998). Jumlah sisi aktif dapat meningkat karena adanya interaksi antara Al dan Zr membentuk Al-O-Zr (Morán-Pineda dkk., 1999). Rasio mol Al terhadap Zr divariasi pada Zr/Al sebesar 0,3 dan 0,5, mengikuti penelitian Rachmawati (2014). Penambahan Al dengan rasio Zr/Al sebesar 0,5 menghasilkan padatan Al-UiO-66- $NH_2$  dengan kristalinitas tinggi (Rachmawati, 2014).

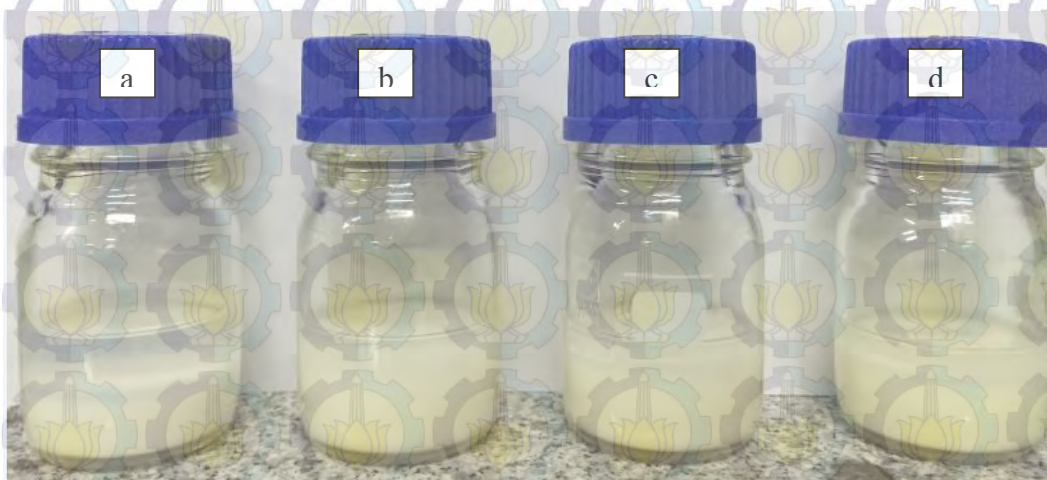
Adapun penambahan alumina dalam reaksi dapat memberikan beberapa kemungkinan hasil sintesis. Pertama, ion  $Al^{3+}$  dapat menggantikan ion  $Zr^{4+}$  dalam framework UiO-66- $NH_2$ . Berdasarkan teori, Ion  $Zr^{4+}$  tersebut dapat tergantikan oleh ion lain yang memiliki bilangan koordinasi, muatan, dan jari-jari ionik yang tidak berbeda jauh (Shanon, 1976). Oleh karena itu,  $Zr^{4+}$  dengan bilangan koordinasi 8 dan jari-jari 0,84 Å dapat digantikan oleh dua  $Al^{3+}$  dengan bilangan koordinasi 3 dan jari-jari 0,39 Å. Kedua, terbentuknya framework lain (Stock & Maniam, 2011). Ion  $Al^{3+}$  dapat bereaksi dengan asam 1,4-aminobenzendikarboksilat dalam dimetilformamida dan membentuk Al-BDC- $NH_2$ , bukan Al-Zr-BDC- $NH_2$ .

#### **4.1.2 Sintesis Al-UiO-66- $NH_2$ dengan Modulator Asam Asetat**

Sintesis Al-UiO-66- $NH_2$  dengan penambahan asam asetat telah dilakukan dengan metode yang sama seperti sintesis Al-UiO-66- $NH_2$ . Penambahan asam asetat dilakukan saat pengadukan campuran reaksi sebelum dimasukkan ke dalam oven untuk proses solvotermal. Setelah penambahan asam asetat, campuran reaksi kemudian diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Hasil dari proses solvotermal, pada suhu 120 °C selama 24 jam, berupa campuran reaksi dengan endapan kuning pucat. Pada penelitian ini, banyaknya mmol asam asetat yang ditambahkan divariasi pada ligan/modulator berturut-turut 1:30, 1:50 dan 1:100.



Campuran reaksi yang dihasilkan setelah proses solvothermal ditunjukkan pada Gambar 4.2.



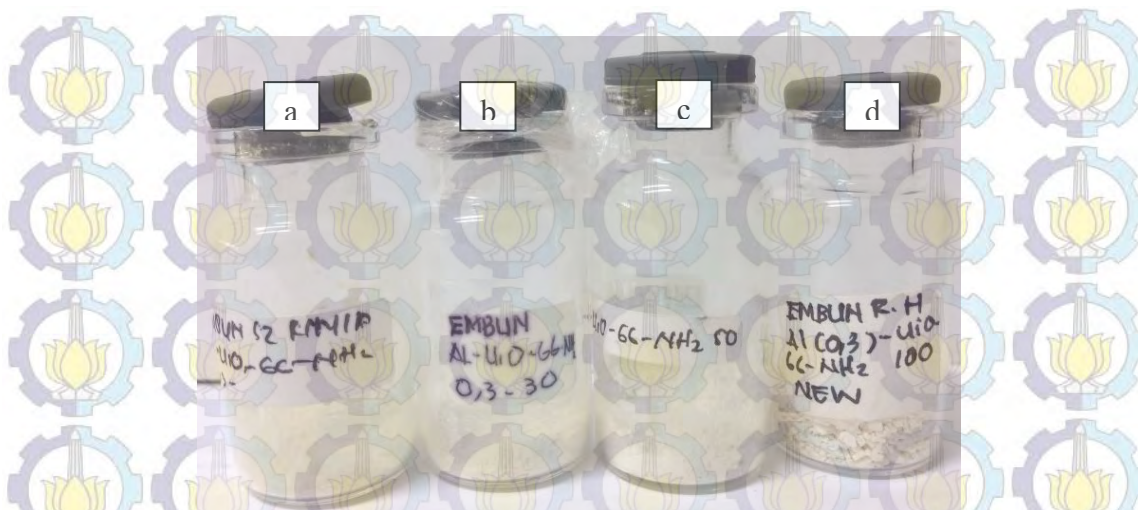
Gambar 4.2 Endapan Al-Uio-66-NH<sub>2</sub> dalam DMF dengan variasi ligan/modulator a) tanpa modulator, b) 1:30, c) 1:50, dan d) 1:100

Pada penelitian ini, proses sintesis dengan variasi penambahan modulator dilakukan untuk sintesis Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> dan Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub>. Setelah proses pencucian dan pengeringan, sama seperti pada sintesis Al-Uio-66-NH<sub>2</sub>, diperoleh padatan kuning pucat, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.3 dan 4.4.



Gambar 4.3 Padatan hasil sintesis Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan rasio ligan/mod a) tanpa modulator, b) 1:30, c) 1:50, dan d) 1:100





Gambar 4.4 Padatan hasil sintesis  $\text{Al(0,3)-UiO-66-NH}_2$  dengan rasio ligan/mod a) tanpa modulator, b) 1:30, c) 1:50, dan d) 1:100

Penambahan modulator saat proses sintesisnya, dilakukan dalam upaya meningkatkan kinerja  $\text{Al-UiO-66-NH}_2$  sebagai katalis. Modulator bertindak sebagai pengarah dalam membentuk morfologi dan ukuran partikel. Ren dkk. (2014) menyebutkan bahwa keberadaan modulator dapat mempercepat pembentukan *structure building unit* (SBU) yang kemudian meningkatkan nukleasi. Umemura dkk. (2011) juga mengatakan bahwa modulator mempengaruhi koordinasi antara logam dan ligan. Selama reaksi sintesis, modulator bersaing dengan BDC dalam perannya sebagai *linker* (Zahn dkk., 2014). BDC memiliki dua sisi aktif, sedangkan modulator hanya memiliki satu sisi aktif, sehingga polimerasi akan berhenti ketika logam bereaksi dengan modulator (Vermoortele dkk., 2013).

Pada penelitian ini, asam asetat ditambahkan dalam reaksi dan divariasikan sesuai rasio mol ekuivalen ligan BDC- $\text{NH}_2$  terhadap asam asetat, yaitu 1:30, 1:50, dan 1:100 (Schaate dkk., 2011; Ren dkk., 2014). Ren dkk. (2014) melaporkan bahwa pada rasio ligan terhadap modulator sebesar 1:50, morfologi UiO-66 mulai mengalami perubahan dan kristalinitas tertinggi diperoleh pada rasio 1:100. Pada penelitian lain, luas permukaan UiO-66 mencapai nilai tertinggi pada rasio 1:30 (Schaate dkk., 2011). Vermoortele dkk. (2013) dalam penelitiannya tentang aktivitas UiO-66 sebagai katalis asam, menyebutkan bahwa aktivitas UiO-66 dengan penambahan asam asetat berada pada urutan kedua setelah trifluoroasetat (TFA).



Penambahan modulator yang bersifat asam tersebut juga dapat mengubah pH sistem sehingga berpengaruh pada laju deprotonasi ligan. Pada penelitian ini pH sistem diukur dengan kertas indikator universal. Hasil pengukuran menunjukkan bahwa pH campuran reaksi pembentukan Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan modulator bernilai sekitar 5, lebih rendah dibandingkan dengan pH campuran reaksi pembentukan Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> tanpa modulator yang bernilai sekitar 6. Jika pH campuran reaksi lebih tinggi, maka laju deprotonasi ligan lebih tinggi dibandingkan dengan campuran reaksi yang pHnya lebih rendah (Guo dkk., 2012). Peningkatan laju deprotonasi akan mempercepat laju nukleasi, sehingga meningkatkan ion BDC-NH<sub>2</sub> yang terdeprotonasi untuk berkoordinasi dengan ion logam. Selain itu, berdasarkan Gambar 4.3 dan 4.4, intensitas warna kuning padatan hasil sintesis menurun seiring dengan meningkatnya jumlah asam asetat. Hal ini disebabkan jumlah gugus -NH<sub>2</sub> dalam larutan tetap tetapi jumlah asam asetat yang berinteraksi bertambah. Jumlah asam asetat yang lebih banyak daripada BDC-NH<sub>2</sub> memungkinkan persaingan antara keduanya sebagai *linker* lebih dimenangkan oleh modulator. Oleh karena itu, padatan berwarna pucat akibat lebih sedikitnya gugus -NH<sub>2</sub> yang merupakan kromofor kuning.

Secara garis besar, selama reaksi solvotermal terjadi tiga hal. Pertama, reaksi antara ion Zr<sup>4+</sup> dengan ligan BDC-NH<sub>2</sub> sehingga terbentuk framework Zr-BDC-NH<sub>2</sub> sesuai penjelasan Kim & Cohen (2012). Kemudian, terdapatnya ion Al<sup>3+</sup> dalam campuran menyebabkan terjadinya persaingan antara Zr<sup>4+</sup> dengan Al<sup>3+</sup> dalam berinteraksi dengan BDC-NH<sub>2</sub> membentuk framework Al-Zr-BDC-NH<sub>2</sub> (Rachmawati, 2014; Hapsari, 2015). Polimerasi framework Al-Zr-BDC-NH<sub>2</sub> lalu terhenti ketika CH<sub>3</sub>COOH dalam campuran menggantikan peran BDC-NH<sub>2</sub> sebagai linker (Zahn dkk., 2014).

#### 4.2. Hasil Karakterisasi

Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X (XRD), spektrofotometer FT-IR, *Scanning Electron Microscope* (SEM), dan adsorpsi-desorpsi N<sub>2</sub>.



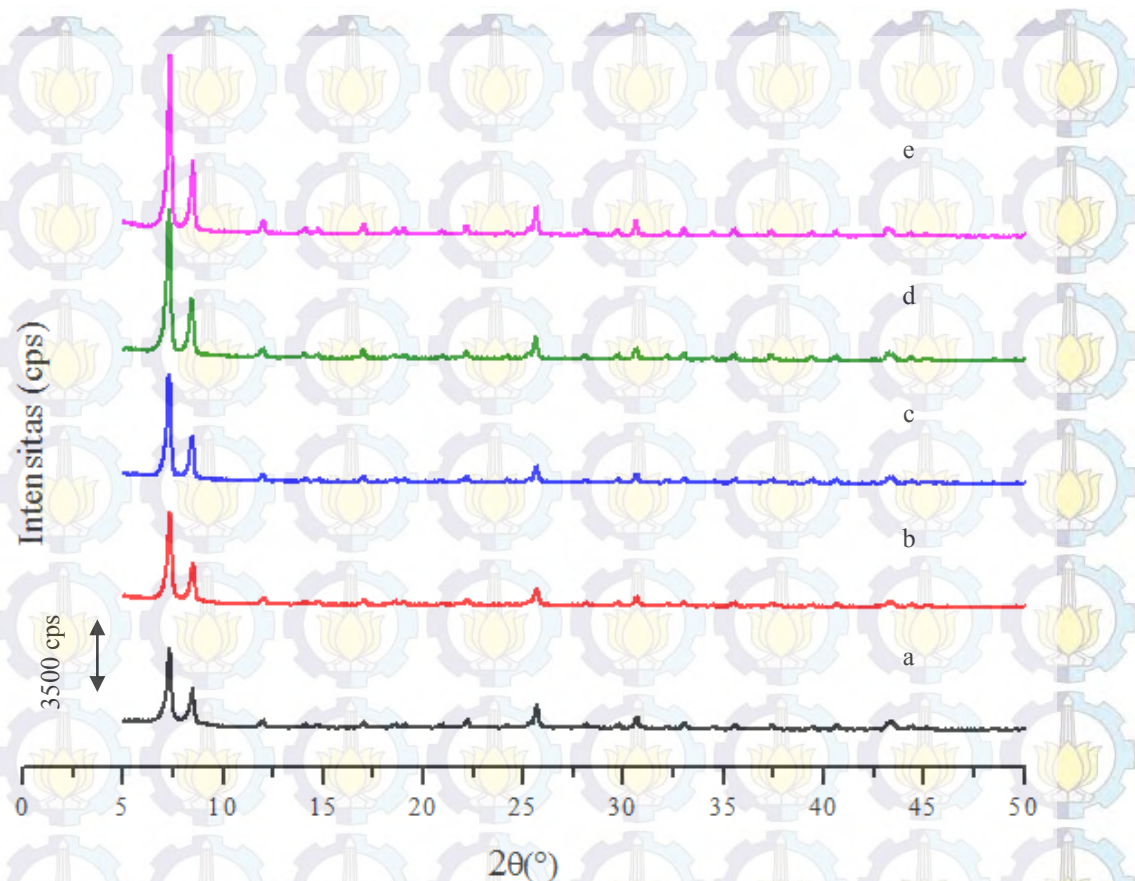
#### 4.2.1. Hasil Karakterisasi dengan X-Ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi dengan XRD bertujuan untuk mengidentifikasi fasa padatan dan mengetahui tingkat kristalinitasnya. Difraktogram padatan UiO-66-NH<sub>2</sub> hasil sintesis dibandingkan dengan difraktogram UiO-66 referensi menunjukkan pola difraksi yang sama dengan UiO-66 referensi, yaitu munculnya puncak dengan intensitas tertinggi pada  $2\theta$  sebesar  $7,4^\circ$  dan tujuh puncak karakteristik lain, yaitu pada  $2\theta = 8,4; 11,9; 14,1; 14,7; 17; 18,5; \text{ and } 19^\circ$  (Ren dkk., 2014). Hasil XRD mengindikasikan bahwa UiO-66-NH<sub>2</sub> telah berhasil disintesis. Difraktogram pada Gambar 4.5 juga menunjukkan bahwa terdapatnya gugus fungsi -NH<sub>2</sub> pada ligan tidak menyebabkan munculnya puncak lain. Shen dkk. (2013) dan Silva dkk. (2010) melaporkan bahwa UiO-66 dan UiO-66-NH<sub>2</sub> adalah isoretikular yang terbukti dari kemiripan pola difraksi. Keberadaan -NH<sub>2</sub> yang tidak mempengaruhi framework menunjukkan bahwa gugus -NH<sub>2</sub> menonjol dalam ruang kosong mikropori. Long dkk. (2012) juga memberikan pernyataan yang sama, yaitu posisi gugus -NH<sub>2</sub> berada dalam mikropori dan tidak merubah topologi framework.

Difraktogram padatan hasil sintesis dengan penambahan ion Al<sup>3+</sup> dengan rasio Zr/Al 0,5 dan ligan/modulator dengan variasi 1:30, 1:50, dan 1:100 ditunjukkan oleh Gambar 4.5. Sampel dinotasikan sebagai Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>, Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:30, Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:50, dan Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100. Pada Gambar 4.5 terlihat bahwa pola difraksi sampel hasil sintesis sama dengan UiO-66-NH<sub>2</sub>, yaitu munculnya delapan puncak karakteristik dan tidak terdapat puncak lain. Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa hasil sintesis memiliki struktur seperti UiO-66 dan struktur tersebut tidak rusak oleh penambahan ion Al<sup>3+</sup> serta asam asetat.

Menurut teori pembentukan senyawa kompleks, bahwa ion logam pusat dapat digantikan oleh ion logam lain yang memiliki bilangan koordinasi dan muatan, serta jari-jari ionik yang tidak jauh berbeda (Effendy, 2013). Pada penelitian ini, penambahan ion Al<sup>3+</sup> ke dalam campuran reaktan tidak menghasilkan Al-BDC-NH<sub>2</sub> yang terlihat dari tidak adanya puncak karakteristik Al-BDC-NH<sub>2</sub> pada difraktogram padatan hasil sintesis. Oleh karena itu dapat dinyatakan bahwa ion Al<sup>3+</sup> telah terkoordinasi dalam kerangka UiO-66-NH<sub>2</sub> melalui substitusi ion Zr<sup>4+</sup>.





Gambar 4.5 Difraktogram sampel a) UiO-66-NH<sub>2</sub> dan Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan rasio ligan/modulator b) tanpa modulator, c) 1:30, d) 1:50, serta e) 1:100

Data perhitungan derajat kristalinitas UiO-66-NH<sub>2</sub> dan Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan penambahan asam asetat dapat dilihat pada Tabel 4.1. Derajat kristalinitas dihitung dengan cara membandingkan total intensitas puncak karakteristik dengan total intensitas puncak karakteristik yang paling besar. Total intensitas puncak karakteristik yang paling besar dijadikan sebagai standar dalam menentukan derajat kristalinitas dari seluruh padatan hasil sintesis dan diberi nilai kristalinitas 100%. Semakin tinggi intensitas difraksi XRD sampel, maka kristalinitasnya juga semakin besar (West, 2012). Peningkatan intensitas difraktogram mengindikasikan peningkatan kristalinitas dari padatan yang dianalisis.



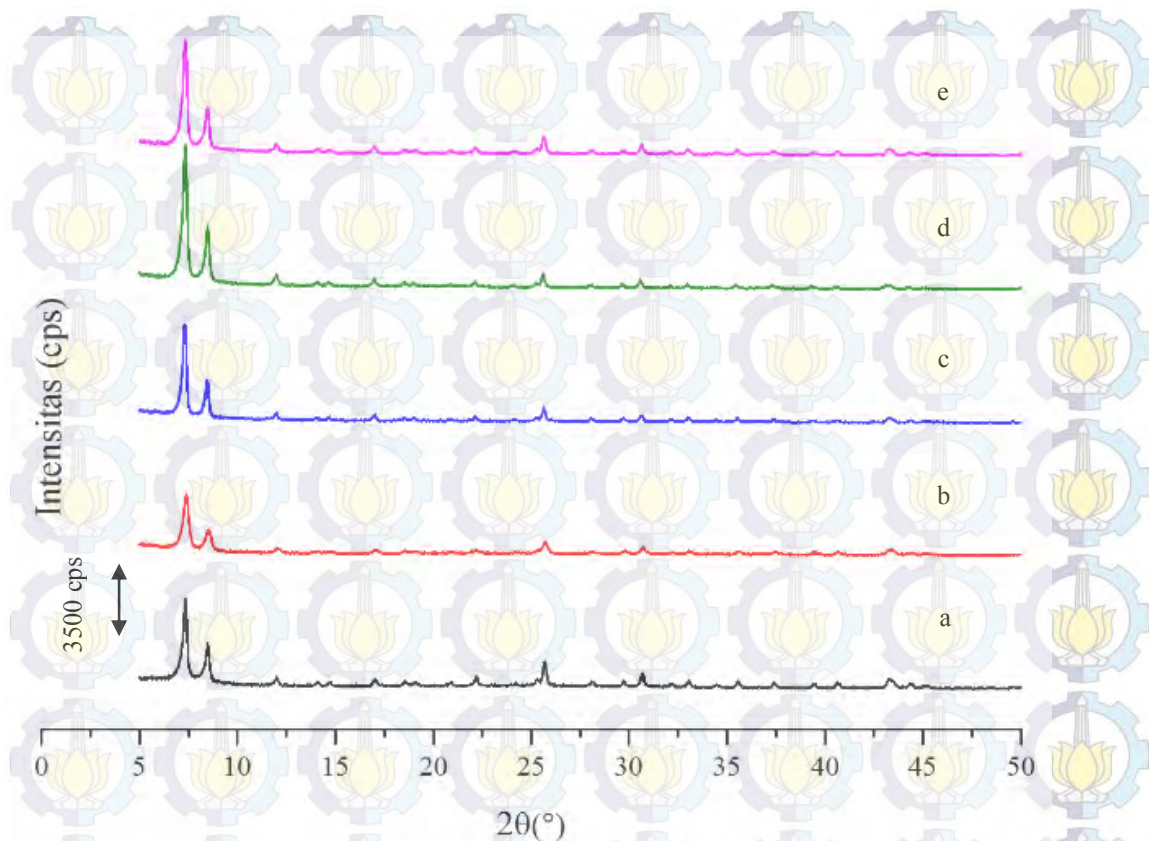
Tabel 4.1 Derajat kristalinitas dari sampel UiO-66-NH<sub>2</sub> dan Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan asam asetat

Sampel	Intensitas pada sudut 2θ (°)		Total Intensitas	Derajat Kristalinitas (%)
	7,3	8,4		
UiO-66-NH <sub>2</sub>	2463,78	1281,17	3744,95	49,59
Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	2768,88	1316,51	4085,39	54,09
Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:30	3199,30	1442,27	4641,57	61,46
Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:50	4372,26	1846,80	6219,06	82,34
Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	5258,12	2294,41	7552,53	100,00

Pengaruh penambahan asam asetat terhadap kristalinitas UiO-66-NH<sub>2</sub> sesuai dengan pendapat Ren dkk. (2014), yaitu penambahan modulator dapat meningkatkan kristalinitas sampel. Hal ini disebabkan peran modulator sebagai pengarah pembentukan morfologi kristal (Schaate dkk., 2011). Tsuruoka dkk. (2009) juga menyatakan bahwa kompetisi antara BDC dengan asam asetat menurunkan kecepatan pembentukan kristal dan pembentukan kristal yang bertumpuk berkurang, sehingga kristalinitasnya meningkat.

Pola difraksi yang sama juga ditunjukkan oleh hasil sintesis UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan penambahan ion Al<sup>3+</sup> (Zr/Al = 0,3) dan variasi modulator asam asetat. Pada Gambar 4.7, sampel dinotasikan sebagai UiO-66-NH<sub>2</sub>, Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub>, Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:30, Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:50, dan Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100 berturut-turut mewakili penambahan ion logam dan modulator dengan rasio Zr/Al 0,3 serta ligan/modulator 1:30, 1:50, dan 1:100. Sintesis UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan penambahan ion Al<sup>3+</sup> yang lebih banyak ternyata tidak membuat puncak karakteristik Al-BDC muncul. Sebagaimana laporan Loiseau dkk. (2004) bahwa reaksi antara Al<sup>3+</sup> dengan BDC dapat membentuk framework MIL-53, salah satu jenis MOF yang tersusun dari Aluminium dan BDC. Hal ini menunjukkan bahwa struktur UiO-66 masih belum rusak meskipun Al<sup>3+</sup> yang ditambahkan semakin banyak.





Gambar 4.6 Difraktogram sampel a) UiO-66-NH<sub>2</sub> dan Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan rasio ligan/modulator b) tanpa modulator, c) 1:30, d) 1:50, serta e) 1:100

Tabel 4.2 berisi data perhitungan derajat kristalinitas UiO-66-NH<sub>2</sub> dan Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan penambahan asam asetat. Jika dibandingkan dengan Tabel 4.1, penambahan ion Al<sup>3+</sup> yang lebih banyak, yaitu dengan rasio Zr/Al 0,3, ternyata menurunkan kristalinitas padatan hasil sintesis. Berdasarkan deret reaktifitas dapat diketahui bahwa logam Al lebih reaktif dibandingkan dengan logam Zr (Chang, 2005). Dengan demikian penambahan ion Al<sup>3+</sup> dalam campuran reaktan akan menyebabkan reaksi berjalan lebih cepat.

Apabila reaksi berjalan lebih cepat akan memungkinkan terjadinya penurunan kristalinitas dari padatan yang dihasilkan. Oleh karena itu pada penambahan ion Al<sup>3+</sup> yang lebih banyak, kristalinitas padatan yang dihasilkan menurun. Penurunan intensitas sampel dengan penambahan ion Al<sup>3+</sup> yang lebih banyak sesuai dengan penelitian Rachmawati (2014), yang sebagaimana Mokaya dan Jones (1997) ungkapkan bahwa peningkatan kadar Al dalam framework dapat memicu kerusakan struktur. Pada penelitian UiO-66 dengan penambahan ion Ni<sup>2+</sup>,



kristalinitas juga menjadi lebih rendah daripada UiO-66 tanpa penambahan ion  $\text{Ni}^{2+}$  (Rahmawati dkk., (2015). Pengaruh modulator terhadap kristalinitas  $\text{Al(0,3)-UiO-66-NH}_2$  masih sesuai dengan pendapat Ren dkk. (2014), yaitu terhentinya polimerasi akibat interaksi ion logam dengan asam asetat meningkatkan kristalinitas padatan. Namun saat penambahan ion  $\text{Al}^{3+}$  dan asam asetat lebih banyak, kristalinitas sampel  $\text{Al(0,3)-UiO-66-NH}_2$  dengan rasio mol ekuivalen ligan/modulator 1:100 mengalami penurunan. Terjadinya penurunan kristalinitas menunjukkan bahwa terdapat kondisi optimum dari jumlah modulator yang harus ditambahkan untuk memperoleh struktur yang kristalin.

Tabel 4.2 Derajat kristalinitas dari sampel UiO-66-NH<sub>2</sub> dan Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan asam asetat

Sampel	Intensitas pada sudut 2 $\theta$ (°)		Total Intensitas	Derajat Kristalinitas (%)
	7,3	8,4		
UiO-66-NH <sub>2</sub>	2463,78	1281,17	3744,95	67,41
Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	1653,20	757,42	2410,62	43,39
Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:30	2629,06	1167,18	3796,18	68,33
Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:50	3853,82	1701,93	5555,75	100,00
Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	3071,99	1327,04	4399,03	79,18

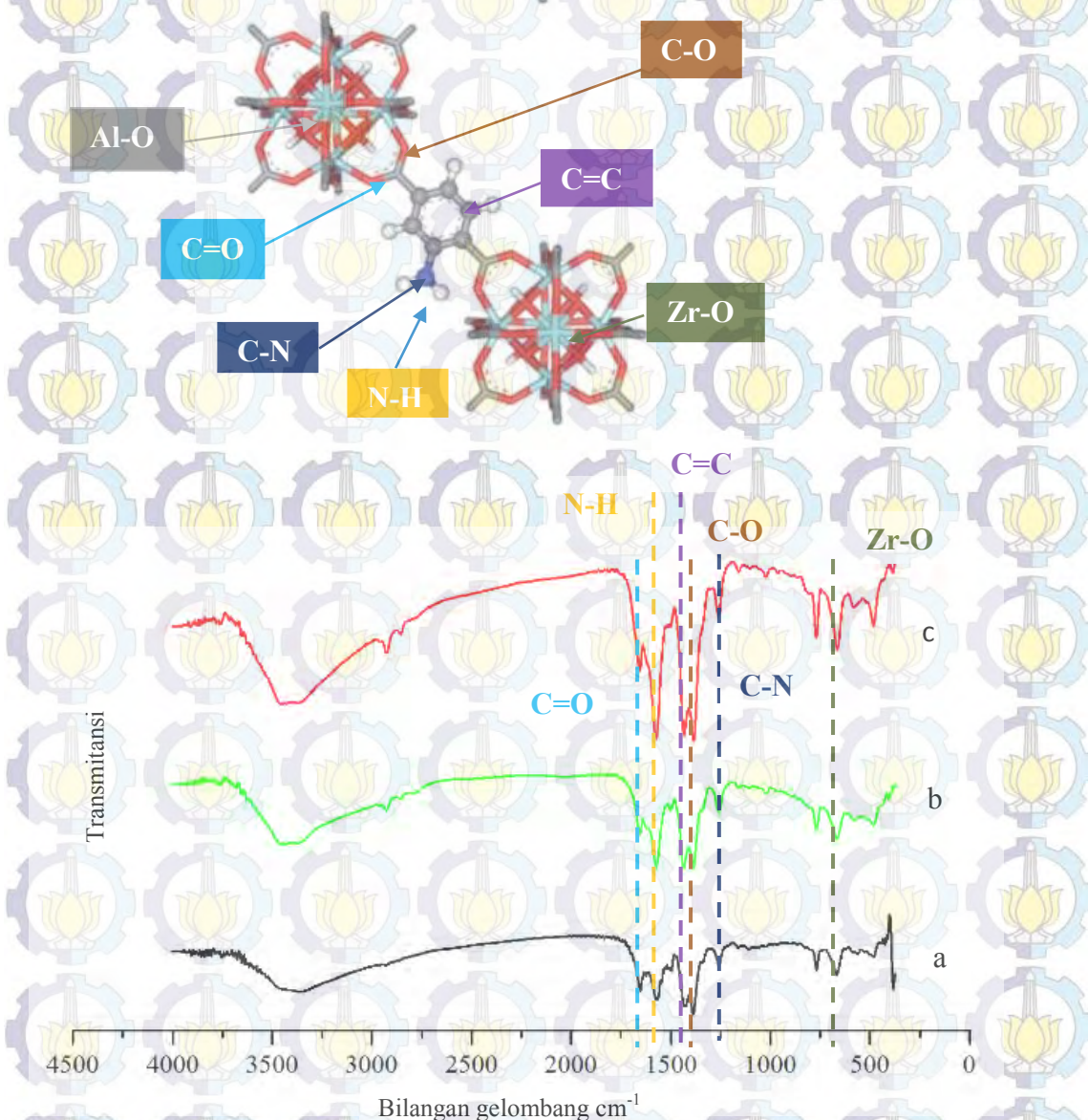
#### 4.2.2. Hasil Karakterisasi dengan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR)

Karakterisasi dengan FTIR digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat pada Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> hasil sintesis. Pada penelitian ini dilakukan pengukuran pada bilangan gelombang antara 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ . Spektra FTIR dari sampel UiO-66-NH<sub>2</sub>, Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub>, dan Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100 ditunjukkan pada Gambar 4.7. Ketiga sampel tersebut mewakili sampel dengan perbedaan kandungan Al dan asam asetat.

Hasil karakterisasi dengan FTIR pada sampel UiO-66-NH<sub>2</sub>, Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub>, dan Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100, menunjukkan bahwa sebagian besar memiliki kemiripan puncak pada bilangan gelombang yang hampir sama.



Menurut Shen dkk. (2013), pada UiO-66-NH<sub>2</sub> muncul puncak pada daerah bilangan gelombang 3477 dan 3367 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasikan adanya vibrasi *stretching* asimetris dan simetris dari gugus amina. Puncak juga muncul pada daerah bilangan gelombang 1624 dan 1246 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi tekuk dari N-H dan *stretching* C-N dari gugus amina aromatik. Hal ini menunjukkan bahwa gugus -NH<sub>2</sub> tidak terkoordinasi pada logam tapi sisi kosong pori (Silva dkk., 2010; Long dkk., 2012), sehingga sesuai dengan data XRD yang tidak menunjukkan adanya puncak karakteristik lain.



Gambar 4.7 FTIR sampel a) UiO-66-NH<sub>2</sub>, b) Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub>, dan c) Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100



Pada penelitian ini, hasil sintesis UiO-66-NH<sub>2</sub> juga menunjukkan puncak pada daerah bilangan gelombang tersebut (dapat dilihat pada Gambar 4.7 (a)), sehingga dapat dikatakan bahwa UiO-66-NH<sub>2</sub> telah berhasil terbentuk. Puncak-puncak serapan utama yang muncul pada sampel hasil sintesis dirangkum pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Data bilangan gelombang (cm<sup>-1</sup>) pada sampel UiO-66-NH<sub>2</sub>, Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub>, dan Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100

Jenis Vibrasi	Posisi Puncak (cm <sup>-1</sup> )		
	UiO-66-NH <sub>2</sub>	Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100
Zr-O	665,46	665,46	663,53
C-N amina aromatik	1257,63	1259,56	1259,56
C-O karboksilat	1346,36	1346,36	1386,86
C=C aromatik	1433,16	1433,16	1433,16
Vibrasi tekuk N-H	1572,04	1572,04	1572,04
C=O karboksilat	1656,91	1656,91	1656,91

Berdasarkan data penelitian Hapsari (2015), penambahan ion Al<sup>3+</sup> dalam UiO-66 tidak memunculkan puncak baru, tetapi menyebabkan terjadinya pelebaran pita serapan dan kenaikan intensitas puncak pada daerah bilangan gelombang 800-700 cm<sup>-1</sup>. Penyebab tidak munculnya puncak baru meskipun ion Al<sup>3+</sup> telah ditambahkan adalah karena vibrasi *stretching* dari Zr-O dan Al-O berada pada daerah bilangan gelombang yang hampir sama (Damyanova dkk., 1997). Sebagaimana menurut Sarkar dkk. (2006), vibrasi Al-O dapat diamati pada daerah bilangan gelombang 1070-760 cm<sup>-1</sup>. Adapun vibrasi Zr-O dari UiO-66 muncul pada daerah bilangan gelombang 746,40 cm<sup>-1</sup>. Hal tersebut sesuai dengan hasil FTIR sampel Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.7 (b) dan (c).

Abid dkk. (2012) dan Cavka dkk. (2008) menyebutkan beberapa puncak lain yang muncul pada hasil FTIR UiO-66. Vibrasi C-O dan C=O *stretching* dari gugus karboksilat muncul pada daerah bilangan 1400-1000 cm<sup>-1</sup> dan 1700-1650



$\text{cm}^{-1}$ . Pita serapan dari C=C aromatik dan O-H muncul pada daerah bilangan 1500  $\text{cm}^{-1}$  dan 3400-2900  $\text{cm}^{-1}$ . Pada Gambar 4.7(c), penambahan modulator ternyata juga tidak menyebabkan munculnya puncak baru. Adanya penambahan asam asetat pada Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> telah meningkatkan intensitas puncak dari vibrasi C=O yang muncul pada daerah bilangan gelombang 1656,91  $\text{cm}^{-1}$ .

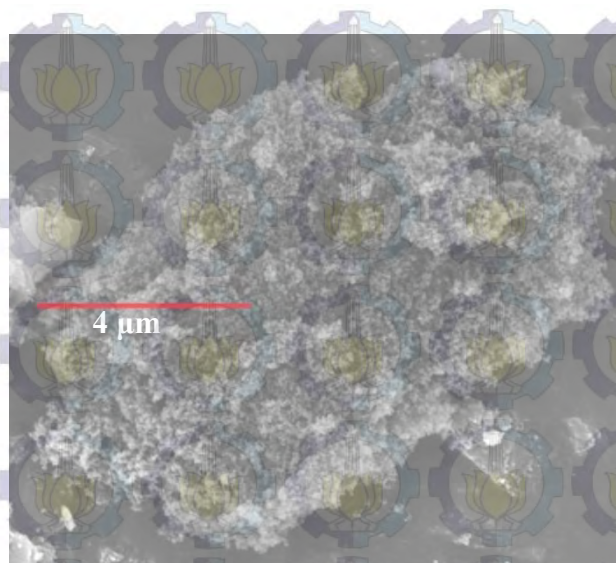
Kemiripan puncak-puncak yang muncul antar satu sampel dengan sampel yang lain menunjukkan bahwa sampel-sampel yang terbentuk mengandung gugus-gugus fungsi yang sama. Choudhuri dkk. (1998) menyebutkan bahwa puncak yang muncul pada spektra IR dapat mengalami pergeseran puncak ke arah frekuensi yang lebih rendah atau lebih tinggi tergantung pada rasio prekursor yang digunakan. Selain itu, perbedaan rasio sintesis terbukti sangat mempengaruhi intensitas puncak serapan utama.

#### 4.2.3. Hasil Karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

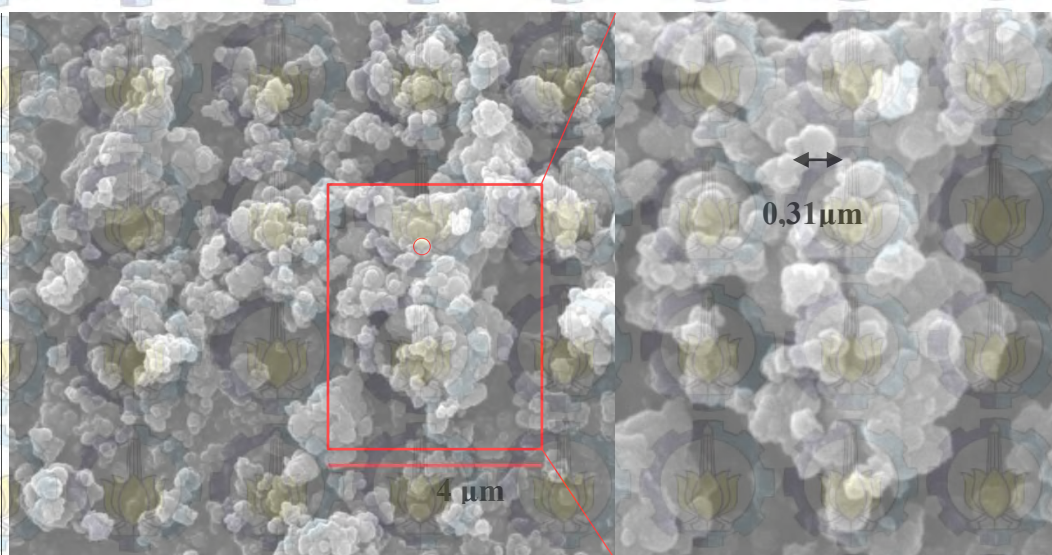
Karakterisasi dengan SEM bertujuan untuk mengetahui morfologi permukaan dari hasil sintesis. Hasil pengamatan SEM dari Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, UiO-66-NH<sub>2</sub>, Al(0,5), dan Al(0,5)-M100 dilakukan pada perbesaran yang berbeda. Selain itu, ukuran partikel sampel dapat dihitung dengan metode Martin (Lin dkk., 2012; Williams dan Wang, 2012). Ukuran partikel diukur dengan membuat garis melintang dari ujung ke ujung kemudian dibandingkan dengan skala pada SEM sehingga didapat ukuran partikel sebenarnya. Pada Gambar 4.8, morfologi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang digunakan sebagai sumber logam Al dapat dilihat berupa partikel yang tidak teratur dengan ukuran lebih dari 4  $\mu\text{m}$ .

UiO-66-NH<sub>2</sub> hasil sintesis memiliki morfologi tidak teratur, bertumpuk (*intergrown*), dan bergerombol (teraglomerasi) dengan ukuran partikel sekitar 0,31  $\mu\text{m}$  yang dapat dilihat pada Gambar 4.9. Hasil ini sesuai dengan difraktogram sampel UiO-66-NH<sub>2</sub> pada Gambar 4.5 dan data Tabel 4.1 yang menunjukkan bahwa kristalinitas UiO-66-NH<sub>2</sub> lebih rendah daripada UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan penambahan ion Al<sup>3+</sup> dengan rasio Zr/Al 0,5 dan asam asetat. Sebagaimana diketahui, kristalinitas menunjukkan keteraturan struktur suatu padatan. Hasil sintesis UiO-66-NH<sub>2</sub> yang dilaporkan oleh Rachmawati pada tahun 2014 juga memiliki morfologi bertumpuk dan *intergrown*.





Gambar 4.8 Foto SEM dari Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

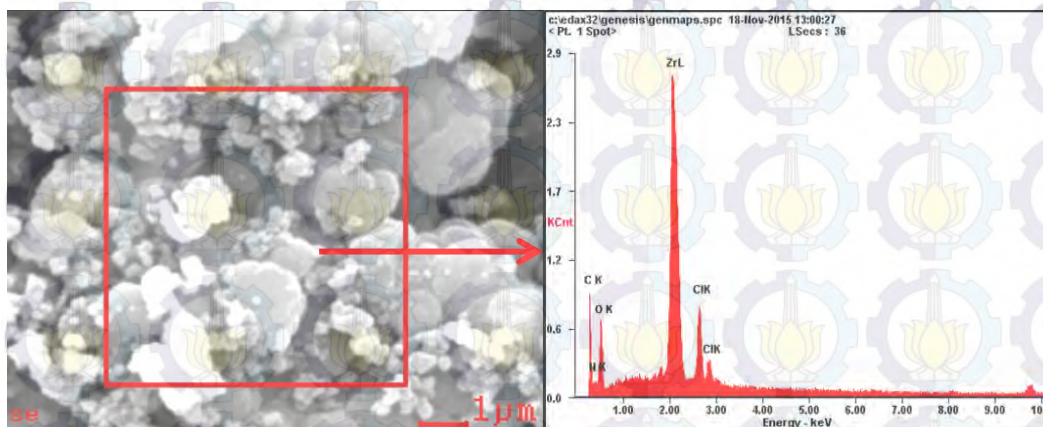


Gambar 4.9 Foto SEM dari UiO-66-NH<sub>2</sub>

Schaate dkk. (2011) melaporkan bahwa foto SEM dari UiO-66 menunjukkan adanya partikel yang bertumpuk dan bergerombol. Hasil XRD UiO-66 pada penelitian yang dilaporkan Ren dkk. (2014) memiliki kristalinitas rendah sesuai dengan hasil SEM yang menunjukkan ketidakaturan morfologi dan adanya aglomerasi. Hasil tersebut tidak berubah meskipun terdapat gugus fungsional -NH<sub>2</sub> pada *linker*. Yang dkk. (2014) telah melaporkan bahwa hasil SEM dari sintesis UiO-66-NH<sub>2</sub> memiliki morfologi yang tidak teratur, bertumpuk, dan bergerombol.



SEM-EDX merupakan uji kualitatif terhadap titik tertentu sampel yang bertujuan untuk mengetahui sebaran unsur-unsur dalam material hasil sintesis. Puncak karakteristik yang muncul mewakili setiap unsur yang merupakan komposisi material. Berdasarkan data unsur penyusun UiO-66-NH<sub>2</sub>, dapat diketahui keberadaan gugus fungsional -NH<sub>2</sub>. Pada gambar 4.10, terdapat puncak unsur N yang muncul dan mengindikasikan keberadaan -NH<sub>2</sub> dalam kerangka UiO-66 membentuk UiO-66-NH<sub>2</sub>. Grafik juga menunjukkan komposisi dari UiO-66-NH<sub>2</sub> yang terdiri dari 4 unsur, yaitu unsur karbon (C), oksigen (O), Zirkonium (Zr), dan Nitrogen (N).

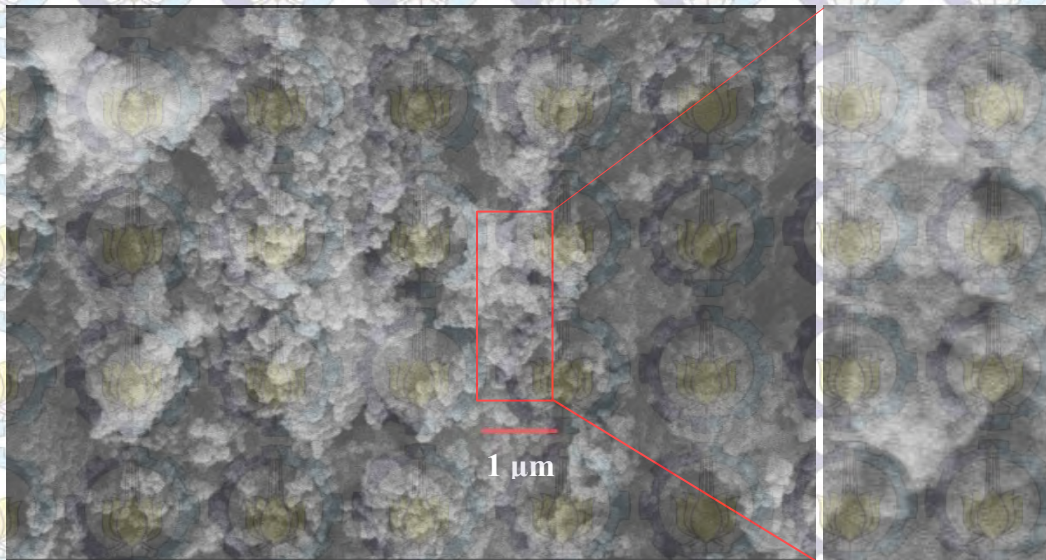


Gambar 4.10 SEM-EDX dari UiO-66-NH<sub>2</sub>

Morfologi sampel Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> pada Gambar 4.11 tidak berbeda dengan Gambar 4.9. Sampel Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> juga memiliki morfologi yang tidak teratur dan bergerombol. Jika dibandingkan dengan Gambar 4.8, morfologi dari Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tidak terlihat pada hasil SEM sampel Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>. Hal ini menunjukkan bahwa ion Al<sup>3+</sup> telah terkoordinasi pada framework UiO-66-NH<sub>2</sub>. Ion Al<sup>3+</sup> yang terkoordinasi dalam framework juga dibuktikan oleh difraktogram hasil karakterisasi XRD Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> yang tidak mengalami perubahan pola difraksi dengan pola difraksi referensi UiO-66. Pengaruh penambahan ion Al<sup>3+</sup> terlihat dari perbedaan ukuran partikel. Jika dibandingkan antara Gambar 4.9 dengan 4.11, maka ukuran partikel Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> yang bergerombol lebih kecil daripada UiO-66-NH<sub>2</sub>. Hal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Hapsari (2015), yaitu penambahan ion Al<sup>3+</sup> dapat menurunkan



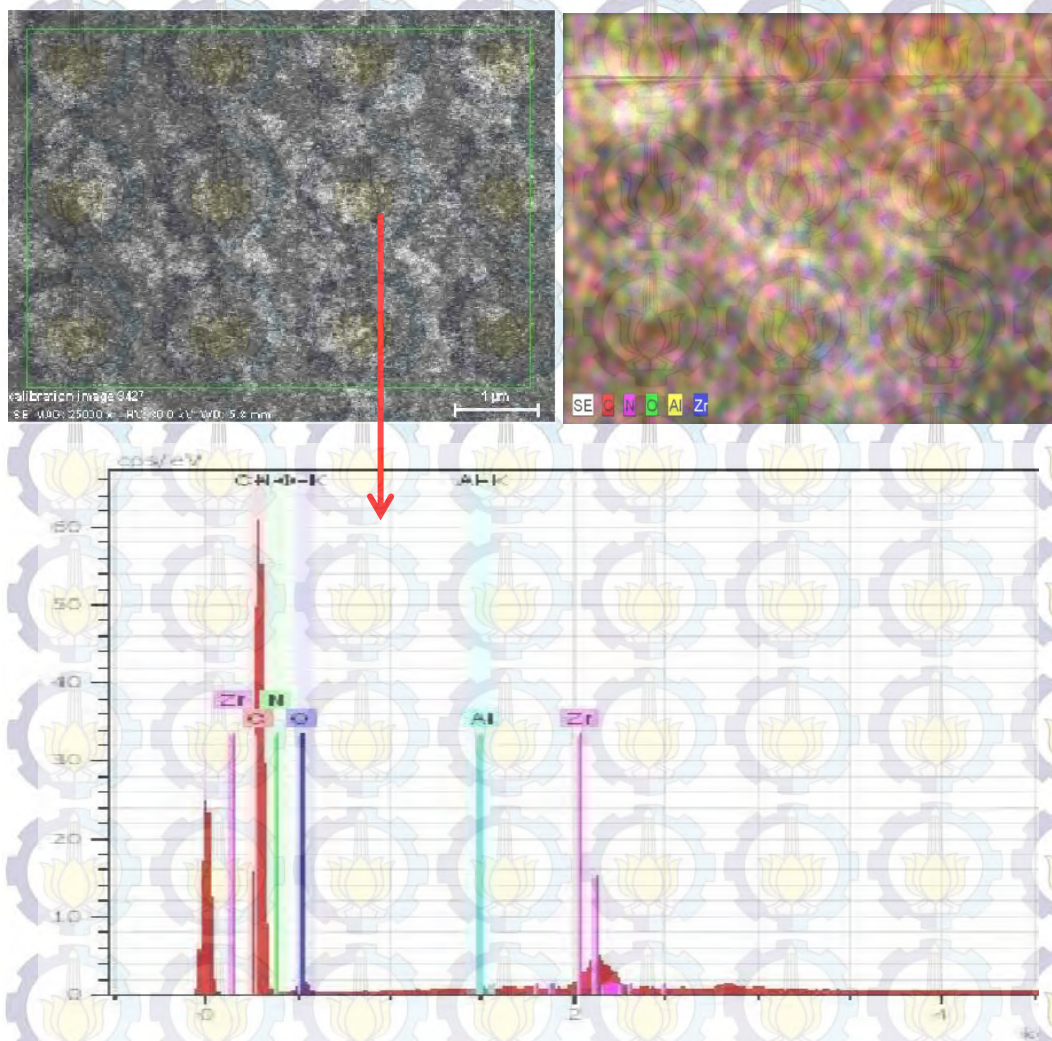
ukuran partikel pada konsentrasi tertentu dan membuat partikel tersusun lebih teratur. Sesuai dengan hasil XRD pada Tabel 4.1, yaitu kristalinitas sampel Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> lebih tinggi daripada UiO-66-NH<sub>2</sub>.



Gambar 4.11 Foto SEM dari Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>

Berdasarkan hasil SEM EDX pada Gambar 4.12, unsur penyusun sampel Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> dapat diketahui beserta sebarannya. Keberadaan logam Al dalam kerangka UiO-66-NH<sub>2</sub> membentuk Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> telah berhasil dideteksi dengan munculnya puncak unsur Al. Grafik SEM-EDX menunjukkan komposisi dari Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> yang terdiri atas 5 puncak unsur utama, yaitu unsur karbon (C), oksigen (O), Zirkonium (Zr), Nitrogen (N), dan Aluminium (Al). Adapun hasil SEM pada Gambar 4.13 menunjukkan morfologi yang berbeda dari Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan penambahan asam asetat, yaitu kubus yang bergerombol dengan ukuran partikel sekitar 0,14 μm. Hal ini membuktikan peran modulator dalam mempengaruhi morfologi partikel sebagaimana dilaporkan oleh Ren dkk (2014). Morfologi dapat berubah menjadi lebih teratur karena kompetisi antara BDC dengan asam asetat menurunkan kecepatan pembentukan kristal dan pembentukan kristal yang bertumpuk berkurang, sehingga kristalinitasnya meningkat (Tsuruoka dkk.,2009). Hal ini sesuai dengan hasil XRD yang menunjukkan bahwa Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100 memiliki kristalinitas tertinggi.

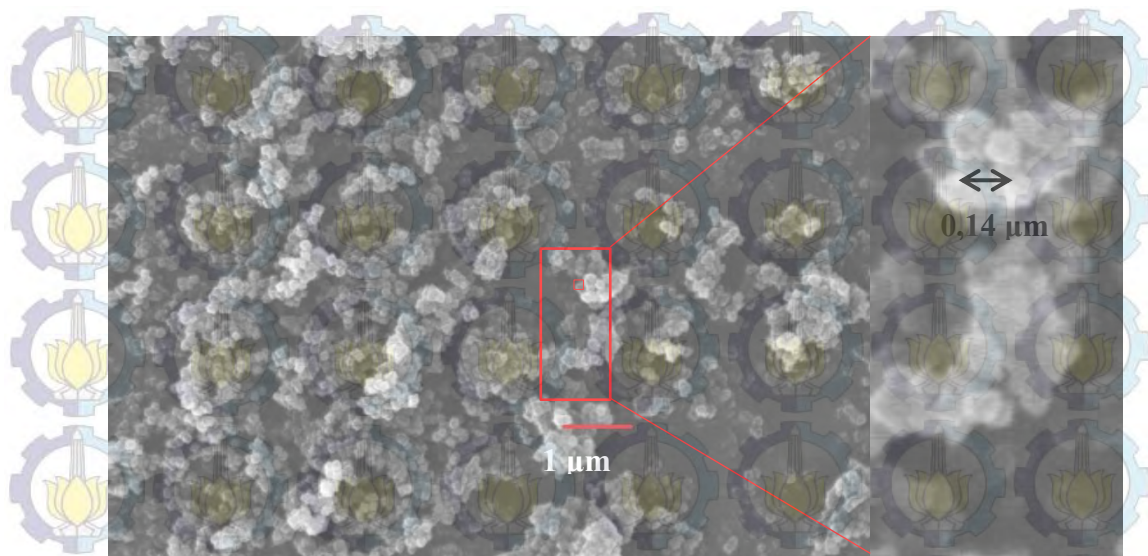




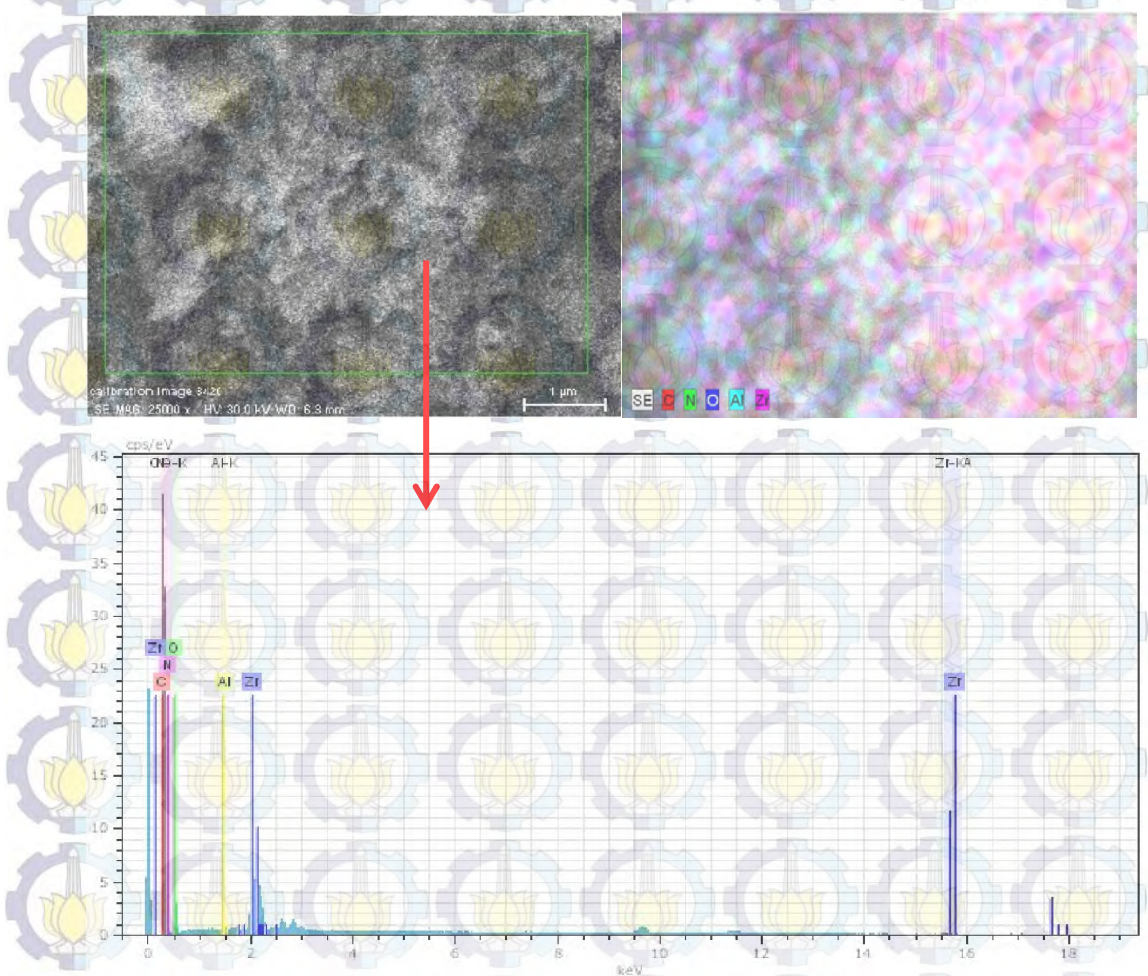
Gambar 4.12 SEM-EDX dari  $\text{Al}(0,5)\text{-UiO-66-NH}_2$

Penurunan ukuran partikel pada sampel  $\text{Al}(0,5)\text{-UiO-66-NH}_2$  1:100 terjadi karena laju polimerisasi pembentukan kerangka terhenti, sehingga pembentukan kristal yang lebih besar menjadi terhambat (Nadk., 2012; Wang dkk., 2013). Hasil SEM-EDX yang tidak berbeda dengan Gambar 4.12 ditunjukkan oleh Gambar 4.14. Komposisi dari  $\text{Al}(0,5)\text{-UiO-66-NH}_2$  dengan penambahan asam asetat juga terdiri atas 5 puncak unsur utama, yaitu unsur karbon (C), oksigen (O), Zirkonium (Zr), Nitrogen (N), dan Aluminium (Al). Adapun perbedaan dari setiap hasil SEM-EDX, mulai sampel  $\text{UiO-66-NH}_2$  sampai  $\text{Al}(0,5)\text{-UiO-66-NH}_2$  1:100 dirangkum pada Tabel 4.4 yang berisi data % unsur penyusun framework.





Gambar 4.13 Foto SEM Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100



Gambar 4.14 SEM-EDX Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100



Pengaruh gugus fungsional pada linker, logam, dan modulator dapat dilihat dari perubahan persentase komposisi berat unsur pada sampel. Berdasarkan data UiO-66-NH<sub>2</sub> dan Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> pada Tabel 4.4, jumlah unsur Zr berkurang dari 34,95% menjadi 13,40%. Hal ini menandakan bahwa logam Al telah menggantikan sebagian logam Zr yang berada dalam kerangka Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>. Keberadaan asam asetat pada kerangka bisa diamati dari penurunan % berat unsur C dan O. ligan BDC memiliki dua sisi aktif, sedangkan asam asetat hanya memiliki satu sisi aktif, yaitu berupa gugus karboksilat. Jika BDC tergantikan oleh asam asetat, maka jumlah unsur C dan O menjadi berkurang. Tabel 4.4 menunjukkan penurunan % berat unsur C dan O dari hasil perbandingan antara sampel Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> dan Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100. Penurunan % berat yang terjadi adalah sebesar 10,18% dari unsur C dan unsur O sebesar 5,6%.

Tabel 4.4 Komposisi % berat hasil analisis dengan SEM-EDX

No	Unsur	Komposisi Berat (%)		
		UiO-66-NH <sub>2</sub>	Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100
1	C	33,30	24,47	14,29
2	O	17,87	56,02	50,42
3	Zr	34,95	13,40	29,38
4	N	07,96	5,97	5,88
6	Al	-	0,14	0,03

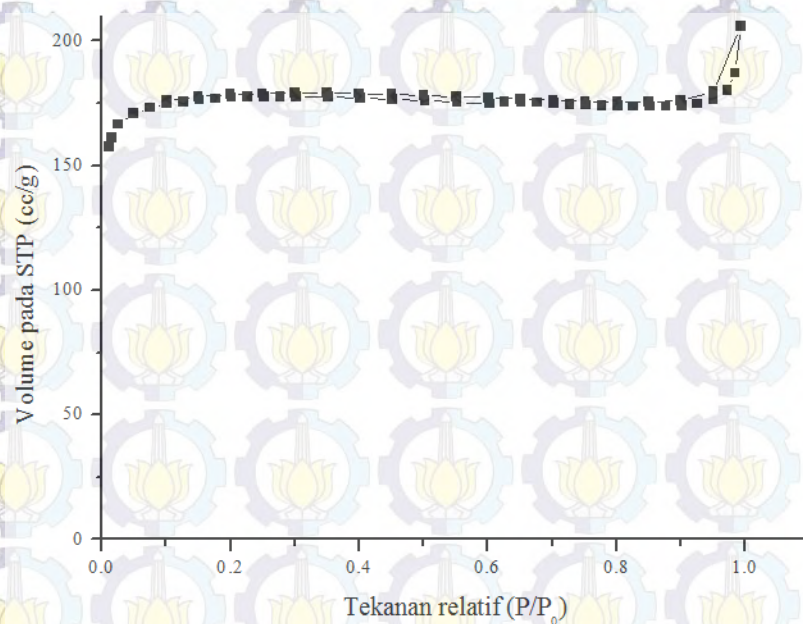
Pada penelitian sebelumnya, Rachmawati (2014) menyatakan bahwa suhu dan waktu reaksi mempengaruhi proses pembentukan kristal. Kristalisasi yang lambat membuat partikel tersusun lebih teratur, hal seperti ini dapat diperoleh pada suhu reaksi yang tinggi dalam waktu yang lebih lama. Pada proses solvotermal, pembentukan kristal tergantung pada proses deprotonasi ligan dalam pelarut organik. Pembentukan kristal tersebut meningkat seiring dengan peningkatan laju deprotonasi ligan. Sedangkan dalam sintesis ini, faktor yang mempengaruhi morfologi partikel adalah penambahan ion logam dan modulator. Penambahan modulator dapat menyebabkan perubahan laju nukleasi sehingga



pembentukan *intergrown* dan aglomerasi berkurang. Ukuran partikel yang menjadi lebih kecil seiring dengan penambahan modulator merupakan akibat dari terhentinya polimerasi (Tsuruoka dkk., 2009; Horieke & Kitagawa, 2011; Vermoortele dkk., 2013).

#### 4.2.4 Hasil Karakterisasi Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Adsorpsi-Desorpsi nitrogen pada 77 K bertujuan untuk mengetahui luas permukaan dan distribusi ukuran pori dari suatu sampel. Storck dkk. (1998) menyebutkan bahwa luas permukaan spesifik diamati dengan metode BET (Brunauer, Emmet, dan Teller), sedangkan distribusi ukuran pori ditentukan dengan metode BJH (Barret, Joiner, Halenda), dan SF (Saito-Foley). Gambar 4.15 merupakan kurva isothermal adsorpsi/desorpsi nitrogen dari sampel UiO-66-NH<sub>2</sub>. Kurva isothermal adsorpsi desorpsi nitrogen pada Gambar 4.15 adalah tipe I, yang berarti merupakan material mikropori.

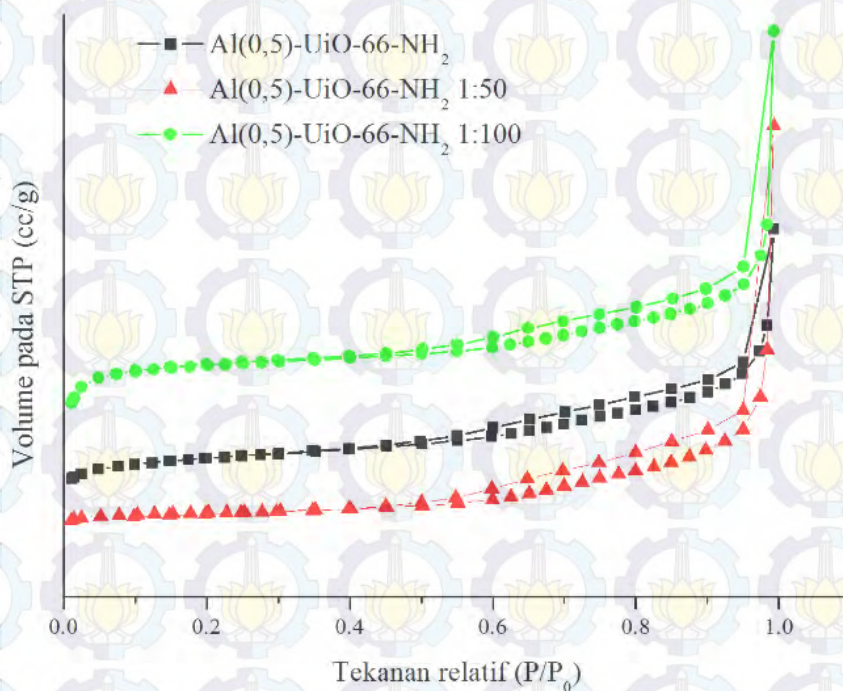


Gambar 4.15 Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi sampel UiO-66-NH<sub>2</sub>

Adsorpsi sejumlah gas nitrogen yang cukup banyak mulai terjadi sejak tekanan relatif 0,0. Pada  $P/P_0 = 0,1$  terjadi peningkatan adsorpsi gas nitrogen dan daerah monolayer mulai jenuh. Adsorpsi multilayer juga mulai terjadi sekitar  $P/P_0 = 0,3$  dengan jumlah sedikit sehingga kenaikan tidak tajam. Kenaikan adsorpsi gas



nitrogen yang cukup tajam terjadi pada tekanan relatif 0,9, menunjukkan adanya aktivitas penyerapan sejumlah besar gas nitrogen yang mulai memenuhi mesopori. Ketika tekanan relatif diturunkan untuk desorpsi gas nitrogen, muncul loop histerisis pada  $P/P_0 = 1-0,3$ , yang menandakan adanya kondensasi kapiler dalam mesopori. Loop histerisis menunjukkan perbedaan jumlah nitrogen yang terdesorpsi dengan yang teradsorpsi di awal sebagai akibat terjadinya kondensasi kapiler pada mesopori. Long dkk. (2012) melaporkan luas permukaan UiO-66-NH<sub>2</sub> sebesar 832 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> namun berdasarkan data BET, UiO-66-NH<sub>2</sub> hasil sintesis memiliki luas permukaan yang lebih kecil, yaitu 532,556 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. UiO-66 yang memiliki gugus fungsional -NH<sub>2</sub> pada ligan disebutkan telah mengalami penurunan luas permukaan karena tertutupnya sebagian pori oleh gugus -NH<sub>2</sub> (Shen dkk., 2014). Diameter dan volume mesopori yang ditentukan melalui metode BJH berturut-turut adalah 30,876 nm dan 0,049 cc/g, sedangkan dengan metode SF diperoleh diameter mikropori yang dominan adalah 0,351 nm dengan volume mikropori sebesar 0,275 cc/g. Terdapatnya mesopori yang muncul namun dalam jumlah kecil sebagai akibat adanya kondensasi kapiler.



Gambar 4.16 Kurva isotermal adsorpsi-desorpsi nitrogen Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> tanpa dan dengan asam asetat



Kurva isothermal adsorpsi desorpsi nitrogen pada Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> tanpa dan dengan asam asetat ditunjukkan pada Gambar 4.16. Pada  $P/P_0 = 0,0$  gas nitrogen yang teradsorp tidak sebanyak sampel UiO-66-NH<sub>2</sub> (Gambar 4.15). Seiring dengan peningkatan tekanan, gas nitrogen mulai menjenuhi monolayer pada  $P/P_0 = 0,1$ . Ketika tekanan dinaikkan sampai  $P/P_0 = 0,3$ , adsorpsi multilayer mulai terjadi. Interaksi molekul gas yang teradsorp pada dinding pori mulai terjadi ketika tekanan mencapai  $P/P_0 = 0,7$ . Kemudian pada tekanan relatif 0,9 terjadi kenaikan yang tajam karena jumlah gas nitrogen yang teradsorp sangat besar dan molekul nitrogen telah memenuhi mesopori pada  $P/P_0 = 1,0$ . Ketika tekanan relatif diturunkan, terjadi desorpsi gas nitrogen dan muncul *loop histerisis* pada  $P/P_0 = 1-0,3$ . Berbeda dengan Gambar 4.15, loop histerisis pada Gambar 4.16 lebih besar yang mengindikasikan besarnya perbedaan gas nitrogen yang teradsorp dan terdesorp, juga kenaikan tajam kurva saat  $P/P_0 = 0,9$  yang menandakan adsorpsi sejumlah besar gas nitrogen pada multilayer dari material mesopori. Kurva isothermal adsorpsi desorpsi nitrogen Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> adalah tipe IV tidak jauh berbeda dengan kurva isothermal Al-UiO-66 yang telah dilaporkan oleh Hapsari (2015). Pada penelitian lain yang dilaporkan oleh Ren dkk. (2014), tipe isothermal adsorpsi desorpsi nitrogen pada UiO-66 dengan penambahan asam format adalah tipe I, yang mengindikasikan struktur dengan mikropori. Perbedaan tipe isothermal adsorpsi desorpsi nitrogen dapat terjadi karena adanya penambahan gugus fungsional -NH<sub>2</sub> dan ion Al<sup>3+</sup> pada penelitian ini.

Tabel 4.5 Data adsorpsi-desorpsi nitrogen Al-(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> tanpa dan dengan asam asetat

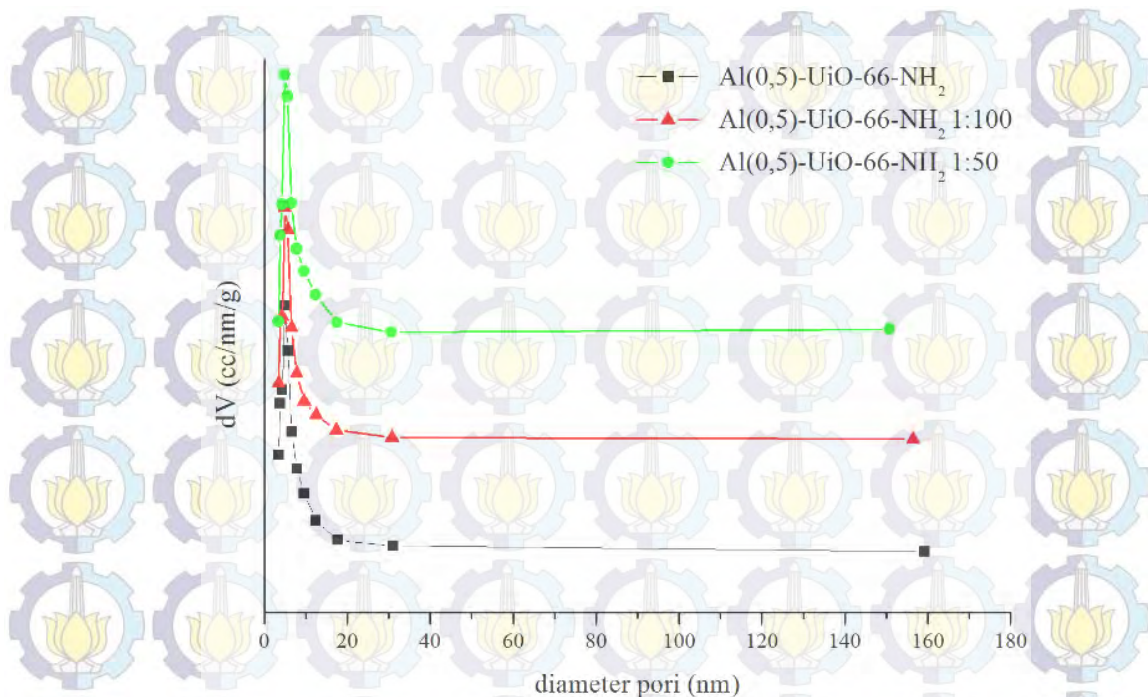
Sampel	$d_{\text{mesopori}}$ (nm)	$V_{\text{mesopori}}$ (cc/g)	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$d_{\text{Mikropori}}$ (nm)	$V_{\text{Mikropori}}$ (cc/g)
Al(0,5)- UiO-66-NH <sub>2</sub>	4,900	0,309	340,629	0,351	0,170
Al(0,5)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:50	4,881	0,513	53,719	0,452	0,026
Al(0,5)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	4,910	0,437	408,730	0,452	0,206



Secara keseluruhan berdasarkan tipe kurva isothermal adsorpsi-desorpsi nitrogen, sampel  $\text{Al}(0,5)\text{-UiO-66-NH}_2$  baik tanpa dan dengan asam asetat memiliki struktur mesopori. Perbedaan pada kurva isothermal adalah besarnya loop histerisis yang mewakili jumlah mesopori. Hal ini dipengaruhi oleh penambahan ion  $\text{Al}^{3+}$  dan asam asetat dalam sintesis  $\text{UiO-66-NH}_2$ . Seiring dengan bertambahnya asam asetat, volume pori bertambah. Pertambahan volume menandakan bahwa penambahan modulator memberikan lebih banyak struktur yang terbuka diiringi meningkatnya jumlah sisi aktif (Vermoortele dkk., 2013). Luas permukaan dan volume pori dari sampel  $\text{Al}(0,5)\text{-UiO-66-NH}_2$  tanpa dan dengan asam asetat ditabulasikan dalam Tabel 4.5. Data luas permukaan diperoleh dari metode BET, sedangkan data mesopori diperoleh dari metode BJH dan metode SF untuk memperoleh data mikropori. Schaate dkk. (2011) melaporkan bahwa penambahan asam asetat pada  $\text{UiO-66}$  berhasil meningkatkan luas permukaan dari 700 menjadi  $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ , sedangkan penambahan asam benzoat membuat luas permukaan menurun. Penurunan luas permukaan disebabkan adanya asam benzoat yang terperangkap sehingga menutupi pori.

Data yang diperoleh dari adsorpsi-desorpsi nitrogen selanjutnya digunakan untuk mengetahui distribusi pori dari  $\text{Al}(0,5)\text{-UiO-66-NH}_2$  tanpa dan dengan asam asetat. Data distribusi ukuran pori dari sampel dengan metode BJH ditunjukkan pada Gambar 4.17. Metode BJH digunakan untuk mengetahui distribusi pori berukuran meso. Gambar tersebut menunjukkan distribusi ukuran pori dari sampel  $\text{Al}(0,5)\text{-UiO-66-NH}_2$  tanpa dan dengan asam asetat mempunyai pola yang hampir sama, yaitu adanya satu puncak yang menunjukkan ukuran pori dominan. Sebagaimana hasil tabulasi pada Tabel 4.5, diameter mesopori sampel  $\text{Al}(0,5)\text{-UiO-66-NH}_2$ ,  $\text{Al}(0,5)\text{-UiO-66-NH}_2$  1:50 dan  $\text{Al}(0,5)\text{-UiO-66-NH}_2$  1:100 berturut-turut sebesar 4,900; 4,881; dan 4,910 nm. Adapun diameter pori ukuran mikro sampel  $\text{Al}(0,5)\text{-UiO-66-NH}_2$ ,  $\text{Al}(0,5)\text{-UiO-66-NH}_2$  1:50 dan  $\text{Al}(0,5)\text{-UiO-66-NH}_2$  1:100 berturut-turut sebesar 0,351; 0,452; dan 0,452 nm.





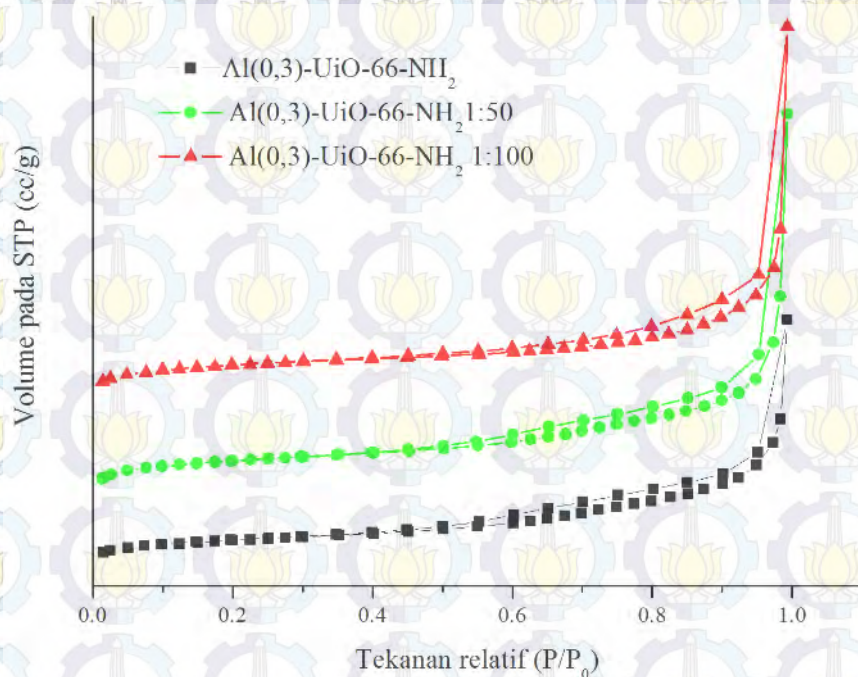
Gambar 4.17 Distribusi ukuran pori Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> tanpa dan dengan asam asetat

Kurva isothermal adsorpsi desorpsi nitrogen pada Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> tanpa dan dengan asam asetat ditunjukkan pada Gambar 4.18. Pada tekanan relatif kurang 0,0 sudah terjadi aktivitas adsorpsi sejumlah gas nitrogen pada lapisan monolayer pori-pori dan mulai jenuh pada  $P/P_0 = 0,1$ , sama seperti Gambar 4.16. Kemudian saat tekanan relatif dinaikkan tidak ada perubahan yang signifikan pada jumlah gas nitrogen yang teradsorb hingga tekanan relatif mencapai 0,8. Adsorpsi multilayer mulai terjadi pada tekanan relatif di atas 0,3. Aktivitas penyerapan sejumlah besar gas nitrogen ditunjukkan oleh peningkatan yang tajam pada tekanan relatif 0,9. Desorpsi gas nitrogen terjadi setelah tekanan relatif diturunkan. Adanya kondensasi kapiler menyebabkan munculnya loop histerisis pada tekanan relatif 1-0,4.

Sesuai dengan IUPAC, tipe kurva isoterm dari Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> tanpa dan dengan asam asetat adalah tipe IV, yang berarti material ini memiliki struktur mesopori. Berdasarkan Gambar 4.18, perbedaan loop histerisis pada kurva isoterm tidak terlalu besar. Sesuai dengan Tabel 4.6, sampel Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan penambahan asam asetat memiliki mesopori lebih banyak dibandingkan dengan sampel Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub>. Sampel Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub>



1:50 memiliki luas permukaan tertinggi berdasarkan hasil dari metode BET. Hal ini dapat disebabkan adanya penambahan ion  $\text{Al}^{3+}$  yang banyak diiringi dengan penambahan 50 ekuivalen asam asetat dalam UiO-66-NH<sub>2</sub> mulai mengganggu struktur. Luas permukaan BET dan volume pori dari material Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> tanpa dan dengan asam asetat hasil sintesis ditabulasikan dalam Tabel 4.6. Jika dibandingkan antara Tabel 4.5 dan 4.6, maka terlihat bahwa luas permukaan Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> lebih besar daripada Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub>.



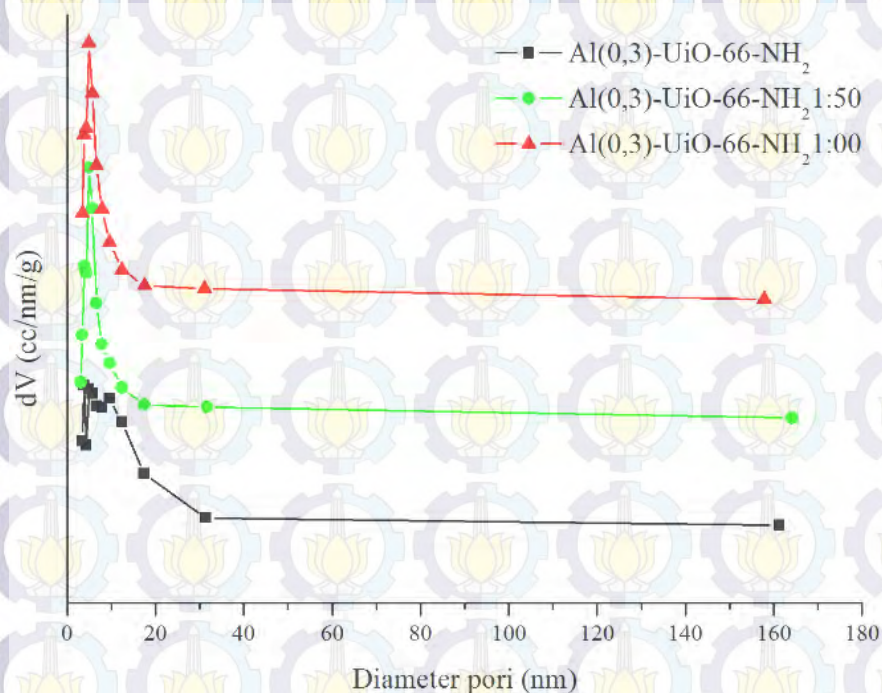
Gambar 4.18 Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> tanpa dan dengan asam asetat

Tabel 4.6 Data adsorpsi desorpsi N<sub>2</sub> Al-(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> tanpa dan dengan asam asetat

Sampel	$d_{\text{mesopori}}$ (nm)	$V_{\text{mesopori}}$ (cc/g)	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$d_{\text{Mikropori}}$ (nm)	$V_{\text{Mikropori}}$ (cc/g)
Al(0,3) )- UiO-66-NH <sub>2</sub>	4,932	0,475	264,411	-	-
Al(0,3)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:50	4,896	0,731	421,073	0,351	0,209
Al(0,3)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	3,831	0,695	335,508	0,351	0,137



Data distribusi ukuran pori dari sampel Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> tanpa dan dengan asam asetat berdasarkan metode BJH ditunjukkan pada Gambar 4.19. Distribusi ukuran pori dari sampel Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan penambahan asam asetat mempunyai pola yang hampir sama, namun pada Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> terdapat dua puncak dari ukuran pori dengan jumlah yang banyak. Sesuai dengan data Tabel 4.6, diameter mesopori sampel Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub>, Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:50, dan Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100 berturut-turut sebesar 4,932; 4,896; dan 3,831 nm. Adapun diameter pori ukuran mikro sampel Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:50 dan Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100 yang ditentukan dengan metode SF adalah sama, yaitu 0,351 nm



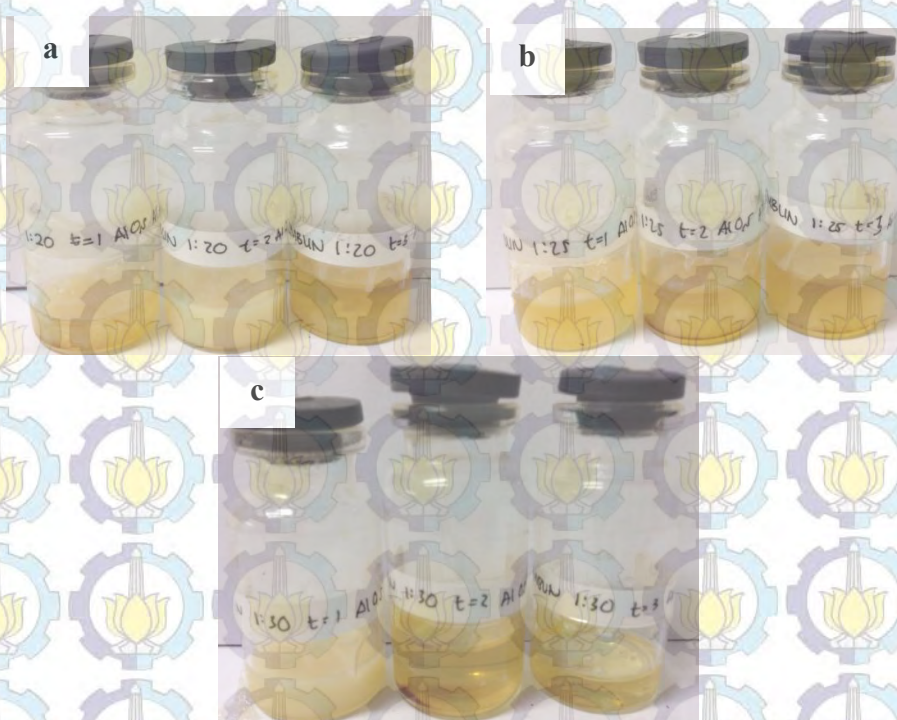
Gambar 4.19 Distribusi ukuran pori Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> tanpa dan dengan asam asetat

#### 4.3 Reaksi Esterifikasi PFAD dengan Metanol

Pada penelitian ini dilakukan reaksi esterifikasi PFAD (*Palm Fatty Acid Distilate*) dengan metanol, dengan penambahan katalis sebanyak 5%. PFAD diperoleh dari PT. Sinar Mas, berupa padatan yang berwarna kuning pada suhu ruang. Penggunaan PFAD sebagai bahan baku reaksi bertujuan untuk



meningkatkan nilai ekonomi dan nilai guna yang rendah sebagai hasil samping pengolahan kelapa sawit (Estiasih dkk., 2013). Menurut Kirumaki dkk. (2006), ukuran dan jenis rantai alkohol mempengaruhi reaksi esterifikasi. Metanol merupakan senyawa alkohol rantai terpendek, lebih polar, dan karakter nukleofilik kuat (Ma & Hanna, 1999). Metanol berupa larutan tidak berwarna, sedangkan katalis hasil sintesis memiliki warna kuning. Reaksi dilakukan dalam labu leher bundar diatas penangas minyak dengan tujuan agar suhu stabil dan pemanasan merata. Reaksi antara PFAD dengan metanol dengan katalis  $\text{Al}(0,5)\text{-UiO-66-NH}_2$  menghasilkan metil ester seperti ditunjukkan Gambar 4.20. Hasil reaksi yang memadat pada suhu ruang menunjukkan konversi FFA (*Free Fatty Acid*) yang kecil.

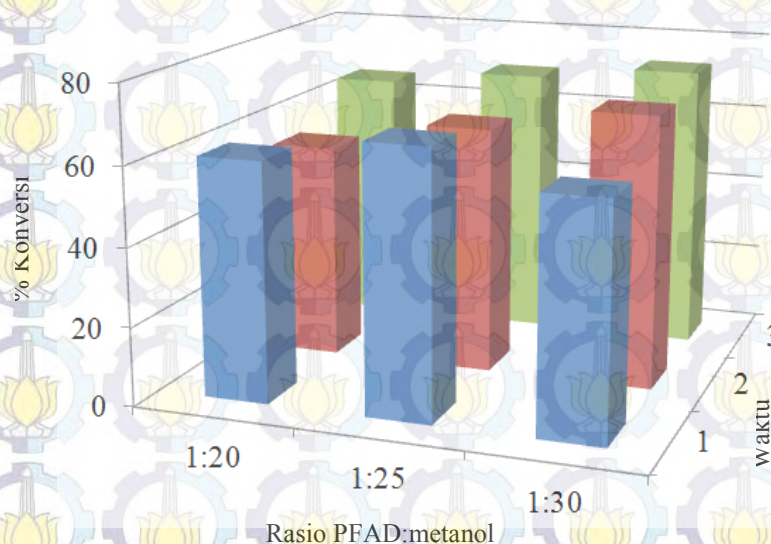


Gambar 4.20 Hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol dengan katalis  $\text{Al}(0,5)\text{-UiO-66-NH}_2$  dengan rasio a) 1:20, b) 1:25, dan c) 1:30

Perhitungan konversi FFA dilakukan melalui proses titrasi asam basa. Sebelum dititrasi, hasil reaksi esterifikasi diekstrak dengan n-heksana sampai membentuk 2 fasa, yaitu fraksi n-heksana (lapisan atas) dan fraksi metanol



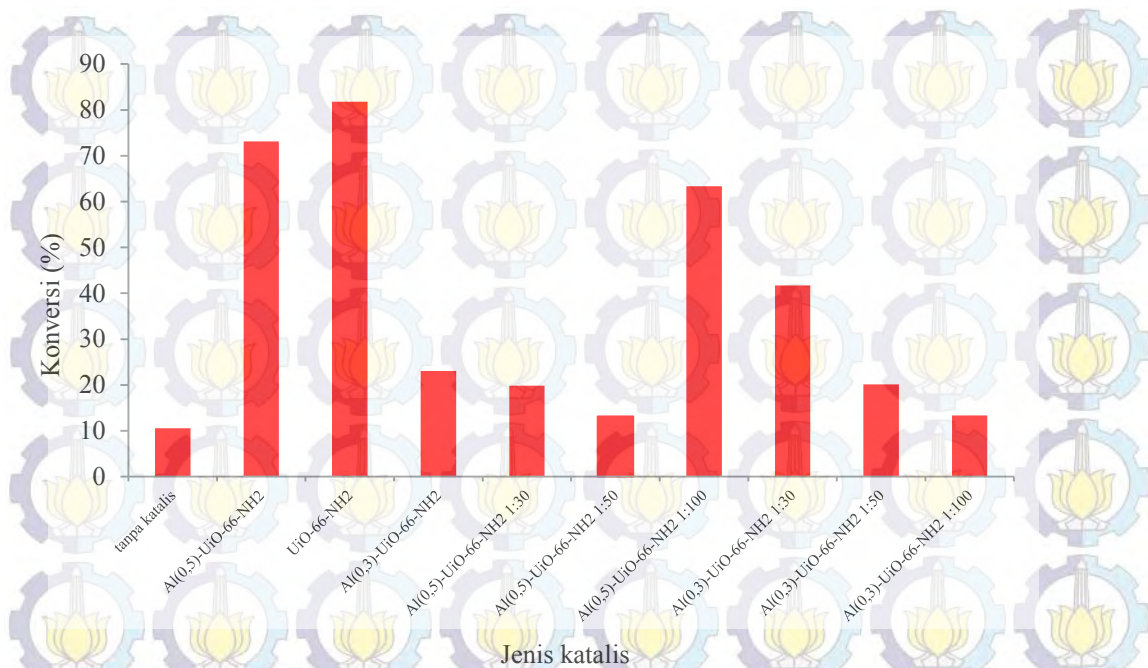
(lapisan bawah). Kemudian lapisan atas dilarutkan dalam isopropanol dan dititrasi dengan larutan NaOH 0,1 N terstandarisasi (Rachmawati, 2014). Volume NaOH yang digunakan menunjukkan jumlah asam lemak bebas yang terkonversi menjadi metil ester. Pada reaksi optimasi dengan katalis Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>, rasio minyak terhadap alkohol divariasi sebesar 1:20, 1:25, dan 1:30 serta variasi waktu selama 1, 2, dan 3 jam. Variasi tersebut dilakukan untuk memperoleh hasil konversi FFA (*Free Fatty Acid*) yang maksimal. Hasil perhitungan % FFA menunjukkan aktivitas katalis Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> optimum pada rasio PFAD terhadap metanol sebesar 1:30 dengan waktu reaksi selama 3 jam seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.21.



Gambar 4.21 Diagram konversi FFA hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol dan katalis Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>

Selanjutnya, padatan hasil sintesis yang lain juga diaplikasikan sebagai katalis heterogen untuk reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol. Hal ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan ion Al<sup>3+</sup> dan asam asetat terhadap kinerja katalis UiO-66-NH<sub>2</sub> dalam mengkonversi FFA menjadi metil ester. UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan penambahan logam dan modulator digunakan pada reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol pada rasio minyak:alkohol 1:30 dan suhu 65 °C selama 3 jam sesuai hasil optimasi. Dari reaksi esterifikasi tersebut diperoleh nilai konversi FFA yang ditampilkan pada Gambar 4.22.





Gambar 4.22 Diagram konversi FFA hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol dan katalis hasil sintesis

Berdasarkan Gambar 4.22, katalis UiO-66-NH<sub>2</sub> lebih aktif dibandingkan UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan penambahan logam dan modulator. Kurang aktifnya katalis yang lain dapat disebabkan oleh kurangnya sisi asam Lewis atau tertutupnya sisi asam Lewis akibat penambahan logam yang terlalu banyak. Pada penelitian yang dilaporkan oleh Nimwattakul dkk. (2006) tentang Ni<sup>2+</sup>/clinoptilolite (zeolit alam), dikatakan bahwa aktivitas katalitik meningkat seiring peningkatan jumlah ion Ni<sup>2+</sup> dalam katalis. Aktivitas katalis clinoptilolite yang ditambah dengan 1, 5 dan 8% ion Ni<sup>2+</sup> dilaporkan mengalami peningkatan, namun kemudian aktivitasnya menurun pada penambahan 15% ion Ni<sup>2+</sup>. Pada penambahan ion Ni<sup>2+</sup> sebanyak 8%, konversi CH<sub>4</sub> dapat mencapai 80%, namun saat penambahan ion Ni<sup>2+</sup> ditingkatkan menjadi 15%, konversi CH<sub>4</sub> turun menjadi 34%.

Penentuan kadar metil ester hasil reaksi esterifikasi dilakukan berdasarkan hasil analisis Gas Chromatography (GC). Pada analisis ini digunakan standar eksternal yang terdiri dari 10 jenis metil ester, yaitu metil heksanoat, metil oktanoat, metil nonanoat, metil laurat, metil palmitat, metil heptadekanoat, metil oleat, metil linoleat, metil stearate, dan metil arakidat. Hasil analisis GC yang berupa kromatogram ditampilkan pada Gambar 4.24, sedangkan Gambar 4.23 merupakan diagram yield reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol dengan katalis



UiO-66-NH<sub>2</sub>, Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>, dan Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100 berdasarkan hasil GC. Yield terbesar diperoleh pada reaksi esterifikasi dengan katalis Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>, dengan konsentrasi biodiesel sebanyak  $9,36 \cdot 10^5$  mg/L.



Gambar 4.23 Diagram yield hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol dan katalis UiO-66-NH<sub>2</sub>, Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>, dan Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100

Berdasarkan Gambar 4.24, hasil GC dari masing-masing katalis memberikan jumlah puncak dan intensitas metil ester yang berbeda. Pada 4.24 (a), jumlah puncak yang muncul adalah tujuh, yaitu metil nonanoat, metil laurat, metil miristat, metil palmitat, metil heptadekanoat, metil oleat dan metil stearat. Kemudian pada 4.24 (b), jumlah puncak yang muncul adalah 8, bertambah oleh kemunculan metil arakidat. Berbeda dengan 4.24 (c), muncul tujuh puncak dari metil oktanoat, metil miristat, metil palmitat, metil heptadekanoat, metil oleat, metil stearat, dan metil arakidat. Metil palmitat yang muncul pada waktu retensi 16,006 dan 15,754 menit berturut-turut merupakan komponen tertinggi pada hasil reaksi dengan katalis UiO-66-NH<sub>2</sub> dan Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>, sedangkan metil arakidat yang memiliki konsentrasi  $1,72938 \cdot 10^5$  mg/L muncul pada waktu retensi 25,785 menit untuk katalis Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100.

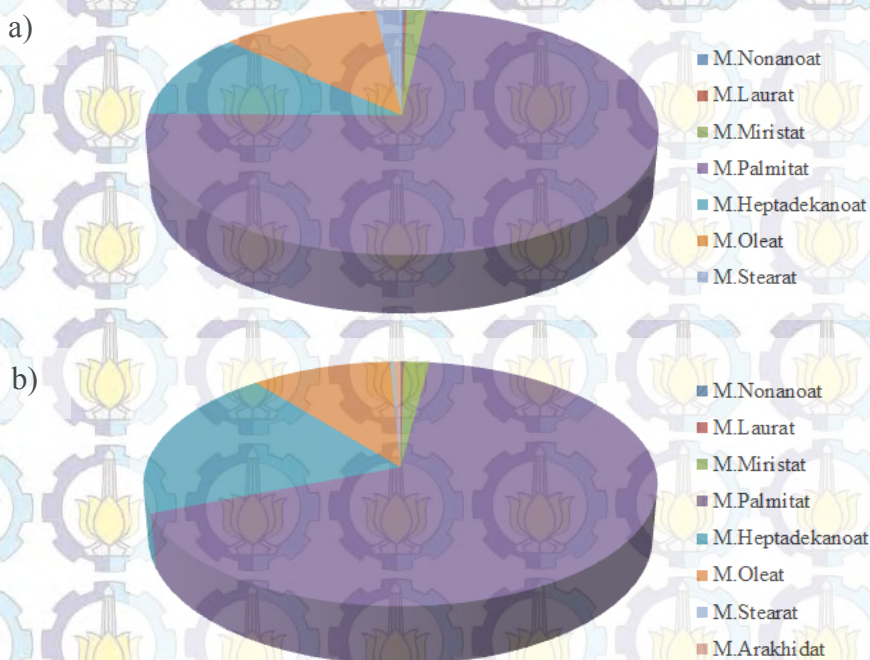




Gambar 4.24 Hasil analisis GC reaksi esterifikasi PFAD dan metanol dengan katalis a) UiO-66-NH<sub>2</sub>, b) Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>, dan c) Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100



Berdasarkan Gambar 4.24 (a) dan (b), terlihat bahwa ada sedikit perbedaan waktu retensi dari metil palmitat. Pada penelitian yang dilaporkan Santoso dkk. (2012), metil palmitat hasil transesterifikasi minyak biji kapuk dengan katalis zeolit, muncul pada waktu retensi 18,875 menit. Metil palmitat juga muncul pada waktu retensi 25,217 menit berdasarkan hasil dari reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar (Sumangat & Hidayat, 2008). Waktu retensi yang berbeda bisa disebabkan oleh adanya interaksi senyawa dalam campuran. *Gas chromatography* merupakan pemisahan campuran yang berdasarkan perbedaan interaksi fasa gerak dengan fasa diam. Jika terdapat senyawa yang lebih kuat berinteraksi dengan fasa diam daripada metil palmitat, maka pemisahan komponen dalam campuran lebih cepat. Selain itu, perbedaan waktu retensi yang muncul pada penelitian lain juga bisa disebabkan oleh perbedaan sumber asam karboksilat, jenis GC, dan standar yang digunakan.



Gambar 4.25 Diagram distribusi hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol dan katalis a) UiO-66-NH<sub>2</sub> dan b) Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>

Distribusi metil ester hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol berdasarkan hasil GC ditunjukkan oleh Gambar 4.25. Berdasarkan diagram tersebut, katalis tidak terlalu selektif dalam membentuk metil ester tertentu.



Secara keseluruhan, metil palmitat merupakan hasil reaksi dengan konsentrasi tertinggi. Lokman dkk. (2015) juga melaporkan bahwa komponen utama hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol yang mencapai 45% adalah metil palmitat. Hal disebabkan komponen terbanyak pada PFAD adalah asam palmitat (Chongkhong dkk., 2009). Berdasarkan hasil GC pada Gambar 4.24, terlihat bahwa UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100 tidak aktif sebagai katalis reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol, ditunjukkan oleh ketidakmampuannya dalam menghasilkan metil palmitat.

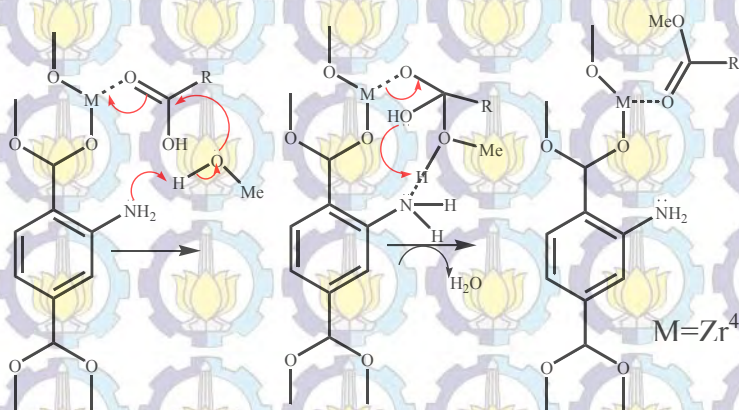
Penambahan ion Al<sup>3+</sup> dan juga modulator diharapkan dapat meningkatkan yield biodiesel yang terbentuk secara signifikan. Secara teori dengan adanya penambahan ion Al<sup>3+</sup> maka akan terjadi interaksi Al-O-Zr yang dapat meningkatkan sisi aktif katalis sehingga aktivitasnya meningkat (Gao dkk., 1998; Sun dkk., 2005; Reddy dkk., 2009). Sifat asam Lewis juga diharapkan meningkat dengan adanya penambahan ion Al<sup>3+</sup> (Morán-Pineda dkk., 1999). Chongkhong dkk. (2007) dan Cirujano dkk. (2012) melaporkan bahwa reaksi esterifikasi antara asam karboksilat dengan metanol dipengaruhi oleh keasamaan katalis. Seiring dengan peningkatan sifat asam Lewis maka kinerja katalis meningkat (Timofeeva dkk., 2014; Wan dkk., 2014).

Pada penelitian yang dilaporkan Lokman dkk. pada tahun 2015, konversi biodiesel meningkat sampai 80% seiring dengan peningkatan jumlah asam pada katalis glukosa tersulfonasi, yaitu 4,23 mmol/g untuk waktu sulfonasi selama 15 jam. Akan tetapi pada penelitian ini, berdasarkan perhitungan FFA yang ditunjukkan Gambar 4.22 dan data GC pada Gambar 4.24 penambahan Al<sup>3+</sup> dan asam asetat belum berhasil meningkatkan aktivitas UiO-66-NH<sub>2</sub>. Penurunan hasil konversi FFA pada reaksi esterifikasi dengan katalis UiO-66-NH<sub>2</sub> yang telah ditambah ion logam dan modulator bisa disebabkan oleh berkurangnya keseimbangan antara sifat asam dan basa, sehingga mekanisme dualisme tidak maksimal. Cirujano dkk. (2012) melaporkan bahwa keberadaan sisi asam dan basa sangat penting pada reaksi esterifikasi dengan katalis UiO-66-NH<sub>2</sub>. Pada UiO-66-NH<sub>2</sub>, sisi asam Lewis Zr mengaktivasi asam lemak, sedangkan sisi basa -NH<sub>2</sub> mengaktivasi alkohol. Oleh karena itu katalis UiO-66-NH<sub>2</sub> bisa lebih aktif daripada Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100.



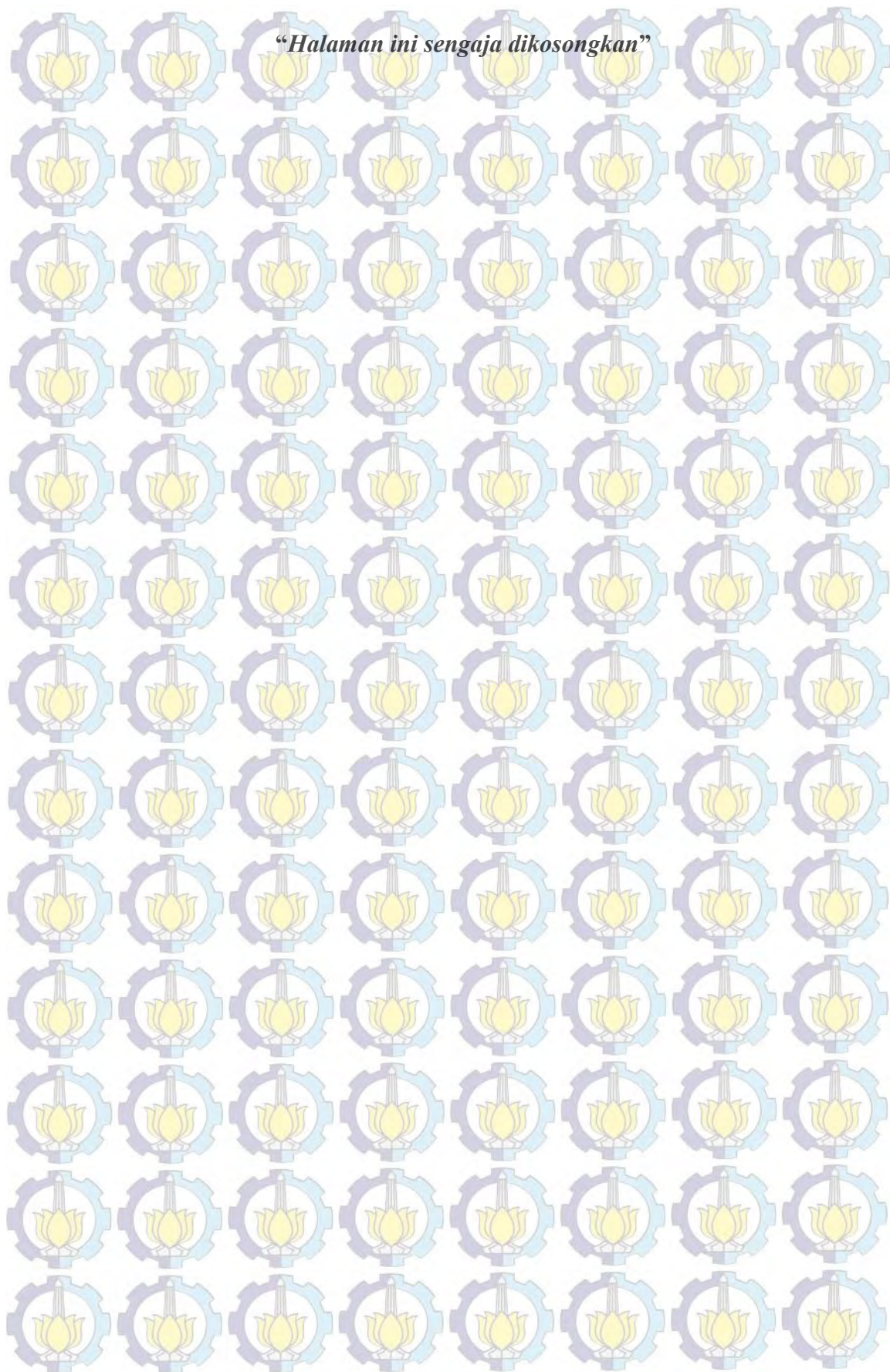
UiO-66-NH<sub>2</sub> yang disintesis dengan penambahan ion Al<sup>3+</sup> dan asam asetat 1:100 tidak aktif sebagai katalis reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol. Alasan yang paling mungkin dapat dijelaskan dengan data hasil karakterisasi XRD. Pada Gambar 4.5, difraktogram Al(0,5) UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100 memiliki puncak dengan intensitas tertinggi, begitu pula jika dibandingkan dengan data kristalinitas pada Tabel 4.1 dan 4.2. Padatan dengan kristalinitas tinggi tidak baik digunakan sebagai katalis heterogen. Padatan yang kurang kristalin berperan aktif sebagai katalis karena memiliki banyak sisi aktif akibat kecacatan kristal, namun padatan kristalin memiliki selektivitas yang lebih tinggi. Oleh karena itu katalis heterogen yang baik adalah padatan dengan kristalinitas yang tidak terlalu tinggi ataupun rendah.

Peran UiO-66 dan UiO-66-NH<sub>2</sub> sebagai katalis reaksi esterifikasi telah diilustrasikan pada Gambar 2.11. Usulan mekanisme katalisasi pada reaksi esterifikasi dengan Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> ditunjukkan pada Gambar 4.26. Usulan tersebut mengikuti mekanisme yang diajukan oleh Cirujano dkk. (2012). Atom N gugus -NH<sub>2</sub> membentuk ikatan hidrogen dengan atom H alkohol, sehingga karakter nukleofilik dari atom O alkohol meningkat. Pasangan elektron bebas dari atom O alkohol lalu menyerang atom C karboksilat dari asam lemak. Atom C karboksilat bersifat parsial positif akibat interaksi atom O karboksilat dengan sisi aktif katalis. Atom H alkohol cenderung dilepaskan karena atom O alkohol menjadi bermuatan positif. Kemudian PEB atom O asam karboksilat yang mengikat H menyerang atom H alkohol, sehingga H<sub>2</sub>O dihasilkan. Jadi metil ester hasil reaksi memiliki -OMe yang berasal dari alkohol.



Gambar 4.26 Mekanisme reaksi esterifikasi dengan katalis Al-UiO-66-NH<sub>2</sub>







## BAB 5

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

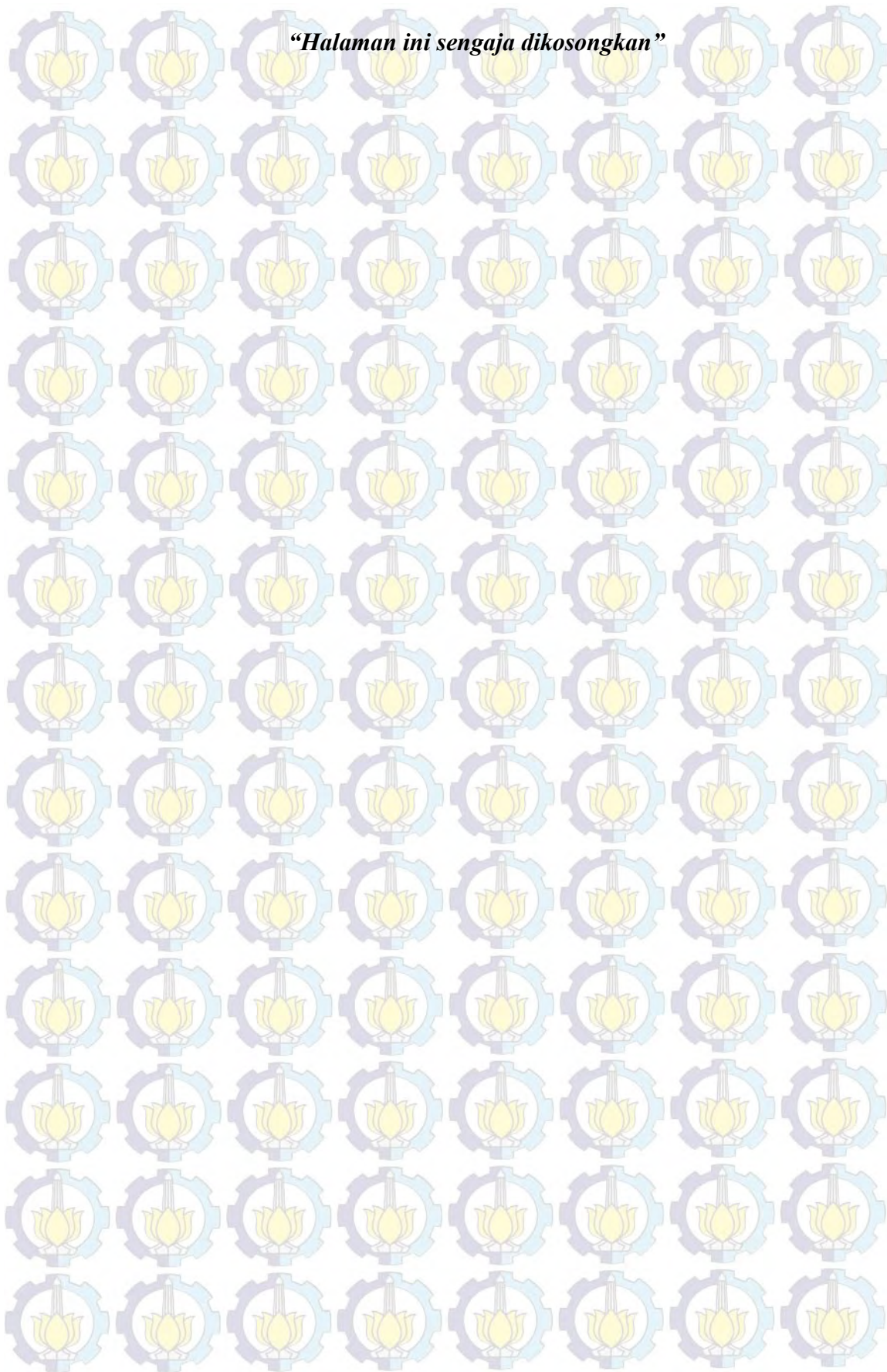
Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> telah berhasil disintesis dengan modulator asam asetat secara solvotermal pada suhu 120°C selama 24 jam. Hasil XRD memperlihatkan bahwa Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100 memiliki kristalinitas tertinggi. Spektrum FTIR UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan penambahan ion Al<sup>3+</sup> dan asam asetat memiliki mirip dengan spektrum UiO-66-NH<sub>2</sub>. Hasil SEM menunjukkan Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100 memiliki morfologi kubus dan lebih teratur daripada UiO-66-NH<sub>2</sub>. Keberadaan ion Al<sup>3+</sup> ditunjukkan oleh hasil SEM-EDX. Berdasarkan hasil adsorpsi desorpsi nitrogen, UiO-66-NH<sub>2</sub> memiliki luas permukaan tertinggi, yaitu 532,556 m<sup>2</sup>/g. Hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol pada rasio minyak:alkohol 1:30 dalam waktu 3 jam memberikan konversi FFA sebesar 73,10% dengan katalis Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>. Pada kondisi yang sama, konversi FFA mencapai 81,80% pada reaksi esterifikasi dengan katalis UiO-66-NH<sub>2</sub>. Berdasarkan hasil analisis dengan *Gas Chromatography* (GC), kandungan metil ester sebesar 92% diberikan oleh reaksi dengan katalis Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>.

#### 5.2 Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya adalah perlu dipelajari tentang optimasi reaksi esterifikasi menggunakan katalis Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan modulator asam asetat. Selain itu, studi lanjut perlu dilakukan untuk aktivitas dan selektivitas katalis Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan modulator asam asetat terhadap aplikasi lainnya.



*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*





## DAFTAR PUSTAKA

Abid, H.R., Tian, H., Ang, H-M., Tade, M.O., Buckley, C.E., & Wang, S., (2012), "Nanosize Zr-metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage, *Chem. Eng. J.*, Vol. 187, hal. 415– 420.

Adamson, (1994), *Physical Chemistry of Surface*, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Adhisti, W., (2015), "Pengaruh Doping Ni(II) pada sintesis UiO-66 Secara Solvothermal dengan Modulator Asam Format", *Jurnal Sains dan Seni POMITS*, Vol. 2, hal. 1-8.

Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., Keffe, M.O., & Omar M. Yaghi, O.M., (2008), "High Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO<sub>2</sub> Capture", *Science*, Vol. 319, hal. 939-943.

Beldon, P.J., Fábíán, L., Stein, R.S., Thirumurugan, A., Cheetham, A.K., & Friščić, T., (2010), "Rapid Room-Temperature Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks by Using Mechanochemistry", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 49, hal. 9640–9643.

Burrows, A.D., (2011), "Mixed-component metal-organic frameworks (MC-MOFs): enhancing functionality through solid solution formation and surface modifications", *CrystEngComm*, Vol. 13, hal. 3623-3642.

Bux, H., Liang, F., Li, Y., Cravillon, J., Wiebcke, M., & J., (2009), "Zeolitic Imidazolate Framework Membrane with Molecular Sieving Properties by Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 131, hal. 16000–16001.

Cavka, J.H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., & Lillerud, K.P., (2008), "A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 130, hal. 13850–13851.

Chang, Raymond, (2005), "Kimia Dasar: Konsep-Konsep Inti", Edisi Ketiga, Jilid 2, Erlangga, Jakarta.

Chavan, S.M., Shearer, G.C., Svelle, S., Olsbye, U., Bonino, F., Ethiraj, J., Lillerud, K.P., & Bordiga, S., (2014), "Synthesis and Characterization of Amine-Functionalized Mixed-Ligand Metal–Organic Frameworks of UiO-66 Topology", *Inorg. Chem.*, Vol. 53, hal. 9509–9515.



- Chen, B., Ma, S., Zapata, F., Fronczek, F.R., Lobkovsky, E.B., & Zhou, H-C., (2007), "Rationally Designed Micropores within a Metal-Organic Framework for Selective Sorption of Gas Molecules", *Inorg. Chem.*, Vol. 46, hal. 1233–1236.
- Chongkhong, S., Tongurai, C., Chetpattananondh, P., Bunyakan, C., (2007), "Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate", *Biomass Bioenerg.*, Vol. 31, hal. 563–568.
- Chongkhong, S., Tongurai, C., & Chetpattananondh, P., (2009), "Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process", *Renew. Energ.*, Vol. 34, hal. 1059–1063.
- Choudhury, M., Borthakur, P.C., dan Bora, T., (1998), "Synthesis and Characterisation of Silicious Mordenite", *Indian J. Chem. Techn.*, Vol. 5, hal. 1-6.
- Chui, S.S., (1999), "A Chemically Functionalizable Nanoporous Material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ ", *Science*, Vol. 283, hal. 1148–1150.
- Cirujano, F.G., Corma, A., & i Xamena, F.X.L., (2014a), "Conversion of levulinic acid into chemicals: Synthesis of biomass derived levulinate esters over Zr-containing MOFs", *Chem. Eng. Sci.*, hal. 1-9.
- Cirujano, F.G., Corma, A., & i Xamena, F.X.L., (2014b) "Zirconium-containing metal organic frameworks as solid acid catalysts for the esterification of free fatty acids: Synthesis of biodiesel and other compounds of interestaaaaa", *Catal. Today*, hal. 1-8.
- Cohen, S.M, (2012), "Postsynthetic Methods for the Functionalization of Metal-Organic Framework", *Chem. Rev.*, Vol. 112, hal. 970–1000.
- Corma, A., Iborra, S., & Velty, A., (2007), "Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals", *Chem. Rev.*, Vol, 107, hal. 2411–2502.
- Dey, C., Kundu, T., Biswal, B.P., Mallick, A., & Banerjee, R., (2014), "Crystalline metal-organic framework (MOFs): synthesis, structure and function", *Acta Cryst.*, Vol. B70, hal 3-10.
- Dinca, M. & Long, J.R., (2005), "Strong  $\text{H}_2$  Binding and Selective Gas Adsorption within the Microporous Coordination Solid  $\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{C-C}_{10}\text{H}_6\text{-CO}_2)_3$ ", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.127, hal. 937-9377.
- Diring, S., Furukawa, S., Takashima, Y., Tsuruoka, T., & Kitagawa, S., (2010), "Controlled Multiscale Synthesis of Porous Coordination Polymer in Nano/Micro Regimes", *Chem. Mater.*, Vol. 22, 4531–4538.



Ebrahim, A.M. & Bandosz, T.J., (2013), "Ce(III) Doped Zr-Based MOFs as Excellent NO<sub>2</sub> Adsorbents at Ambient Conditions", *Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 5, hal. 10565–10573.

Effendy, (2013), "Prespektif Baru Kimia Koordinasi", Edisi kedua, Jilid 1, Indonesia Academic Publishing, Malang.

Estiasih, T., Ahmadi, K., Widyaningsih, T.D., Maligan, J.M., Mubarok, A.Z., Zubaidah, E., Mukhlisiyyah, J., & Puspitasari, R., (2013), "Bioactive Compounds of Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) from Several Palm Oil Refineries", *Adv. J. Food Sci. Tech.*, Vol. 5, hal. 1153-1159.

Eswaramoorthi, I., Sundaramurthy, V., & Lingappan, N., (2004), "Hydroisomerisation of C6-C7 n-alkanes over Pt loaded zirconium containing Al-MCM-41 molecular sieves", *Micropor. Mesopor. Mat.*, No. 71, hal. 109-115.

Fu, Y., Sun, D., Chen, Y., Huang, R., Ding, Z., Fu, X., & Li, Z., (2012), "An Amine-Functionalized Titanium Metal-Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO<sub>2</sub> Reduction" *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 51, hal. 3364–3367.

Gao, Z., Xia, Y., Hua, W., & Miao, C., (1998), "New catalyst of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> for n-butane isomerization", *Top. Catal.*, Vol. 6, hal. 101–106.

Garibay S.J., & Cohen, S.M., (2010), "Isorecticular synthesis and modification of frameworks with the UiO-66 Topology", *Chem. Commun.*, Vol. 46, hal. 7700–7702.

Gedde, U.W., (1995), *Polymer Physics*, 1<sup>st</sup> edition, Chapman & Hall, London.

Gregg, S.J., Sing, K.S.W., (1991), *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, Inc., London.

Filayati, M., Rifda, & Rusmini, (2012), "Pengaruh Massa Bentonit Teraktivasi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> terhadap Daya Adsorpsi Iodium", *UNESA Journal of Chemistry* Vol.1, No. 1, hal. 59-67.

Hapsari, T.D.A., (2015), "Pengaruh Penambahan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pada Pembentukan Zr-BDC (UiO-66) Secara Solvotermal", Skripsi.

Huber, G.W., Iborra, S., & Corma, A., (2006), "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering", *Chem. Rev.*, Vol.106, hal. 4044–4098.



- Joaristi, A.M., Juan-Alcañiz, J., Serra-Crespo, P., Kapteijn, F., & Gascon, J., (2012), "Electrochemical Synthesis of Some Archetypical  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Al}^{3+}$  Metal Organic Frameworks", *Cryst. Growth Des.*, Vol. 12, hal. 3489–3498.
- Kandiah, M., Nilsen, M.H., Usseglio, S., Jakobsen, S., Olsbye, U., Tilset, M., Larabi, C., Quadrelli, E.A., Bonino, F., & Lillerud K.P., (2010), "Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs", *Chem. Mater.*, Vol. 22, hal. 6632–6640.
- Kim, M., & Cohen, S.M., (2012), "Discovery, development, and functionalization of Zr(IV)-based metal–organic frameworks", *Cryst. Eng. Comm.*, Vol. 14, hal. 4096–4104.
- Kim, S-N., Lee, Y-R., Hong, S-H., Jang, M-S., & Ahn, W-S., (2014), "Pilot-scale synthesis of a zirconium-benzenedicarboxylate UiO-66 for  $\text{CO}_2$  adsorption and catalysis", *Catal. Today*, hal. 1-7.
- Kuppler, R.J., Timmons, D.J., Fang, Q-R., Li, J-R., Makal, T.A., Young, M.D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W., & Zhou, H-C., (2009) "Review Potential applications of metal-organic frameworks", *Coordin. Chem. Rev.*, Vol. 253, hal. 3042–3066.
- Lagashetty, A., Havanoor, V., Basavaraja, S., Balaji, S.D., & Venkataraman, A., (2007), "Microwave-assisted route for synthesis of nanosized metal oxides", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, Vol. 8, hal. 484-493.
- Lee, Y-L., Jun Kim, J., & Ahn, W-S., (2013), "Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review", *Korean J. Chem. Eng.*, hal. 1-14.
- Li, G., Li, W., Zhang, M., & Tao, K., (2004), "Characterization and catalytic application of homogeneous nano-composite oxides  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", *Catal. Today*, hal. 595-601.
- Lin, Song, K., Adhikari, A.K., Ku, C-N., Chiang, C-L., & Kuo, H., (2012), "Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage", *Int. J. Hydrogen Energ.*, Vol. 37, hal. 13865-13871.
- Liu, E., Locke, A.J., Frost, R.L., & Martens, W.N., (2012), "Sulfated fibrous  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  core shell nanocomposites: A novel strong acid catalyst with hierarchically macro-mesoporous nanostructure", *J. Mol. Catal. A.*, Vol. 353-354, hal. 95-105.
- Loiseau, T., Serre, C., Huguenard, C., Fink, G., Taulelle, F., Henry, M., Bataille, T., & Ferey, G., (2004), "A Rational for the Large Breathing of the Porous



Aluminium Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration”, *Chem. Eur. J.*, Vol. 10, hal. 1373-1382.

Lokman, I.M., Rashid, U., Taufiq-Yap, Y.H., & Yunus, R., (2015), “Methyl ester production from palm fatty acid distillate using sulfonated glucose-derived acid catalyst”, *Renew. Energ.*, Vol. 81, hal. 347-354.

Long, J., Wang, S., Ding, Z., Wang, S., Zhou, Y., Huang, L., & Wang, X., (2012), “Amine-functionalized zirconium metal-organic framework as efficient visible-light photocatalyst for aerobic organic transformation”, *Chem. Commun.*, Vol. 48, hal. 11656-11658.

Margelefsky, E.L., Zeidan, R.K., & Davis, M.E., (2008), “Cooperative catalysis by silica-supported organic functional groups”, *Chem.Soc.Rev.*, Vol. 37, hal.1118–1126.

Maza, W.A., Ahrenholtz, S.R., Epley, C.C., Day, C.S., & Morris, A.J., (2014), “Solvothermal Growth and Photophysical Characterization of a Ruthenium(II) Tris(2,2'-Bipyridine)-Doped Zirconium UiO-67 Metal Organic Framework Thin Film”, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 118, hal. 14200–14210.

Mokaya, R. & Jones, W., (1997), “Physicochemical characterization and catalytic activity of primary amine template aluminosilicate mesoporous catalyst”, *J. Catal.* 172, hal. 211-221.

Mongkolbovornkij, P., Champreda, V., Sutthisripok, W., & Laosiripojana, N., (2010), “Esterification of industrial-grade palm fatty acid distillate over modified ZrO<sub>2</sub> (with WO<sub>3</sub>–, SO<sub>4</sub>– and TiO<sub>2</sub>–): Effects of co-solvent adding and water removal”, *Fuel Process. Technol.*, Vol. 91, hal. 510–1516.

Moran-Pineda, M., Castillo, S., Lopez, T., Gomez, R., Cordero-Borboa, & Novaro, O., (1999), “ Synthesis, characterization and catalytic activity in the reduction of NO by CO on alumina-zirconia sol-gel derived mixed oxides”, *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 21, hal. 79-88.

Morris, W., Doonan, C.J., & Yaghi, O.M., (2011), “Postsynthetic Modification of a Metal-Organic Framework for Stabilization of a Hemiaminal and Ammonia Uptake”, *Inorg.Chem.*, Vol. 50, hal. 6853–6855.

Na Li-yan., Rui-nian, H.U.A., Gui-ling, N., Xiao-xia, O.U., Li-yan, N.A., Rui-nian, H.U.A., Gui-ling, N., Xiao-xia, O.U., (2012), “Nano/Micro HKUST-1 Fabricated by Coordination Modulation Method at Room Temperature, Nano/Micro HKUST-1 Fabricated by Coordination Modulation Method at Room Temperature”, *Chem. Res. Chin. Univ.*, Vol. 28, hal. 555–558.



- Nimwattanakul, W., Luengnaruemitchai, A., Jitkarnka, S., (2006), "Potential of Ni supported on clinoptilolite catalysts for carbon dioxide reforming of methane", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 31, hal. 93–100.
- Pan, L., Olson, D.H., Ciemmolonski, L.R., Heddy, R., & Li, J., (2006), "Separation of Hydrocarbons with a Microporous Metal–Organic Framework", *Angew. Chem.*, Vol. 118, hal. 632 –635.
- Peterson, G.W., DeCoste, J.B., Glover, T.G., Huang, Y., Jasuja, H., & Walton, K.S., (2013), "Effects of pelletization pressure on the physical and chemical properties of the metal–organic frameworks  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  and UiO-66", *Micropor. Mesopor. Mat.*, Vol. 179, hal. 48–53.
- P. Piszczek, P., Radtke, A., Grodzicki, A., Wojtczak, A., & Chojnacki, J., (2007), "The new type of  $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4]$  cluster core: Crystal structure and spectral characterization of  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OOCR})_{12}]$  ( $\text{R} = \text{Bu}^t$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Et}$ )", *Polyhedron*, Vol. 26, hal. 679–685.
- Rachmawati, Y., (2014), "Substitusi Ligan Fungsional Amino ( $\text{NH}_2$ ) dn Penambahan Alumina pada Sintesis MOF Zr-BDC (UiO-66) secara Solvothermal", *Jurnal Sains dan Seni POMITS*, Vol. 2, hal. 1-5.
- Rahmawati, I., (2015), "Sintesis Ni-UiO-66 Secara Solvothermal", *Jurnal Sains dan Seni POMITS*, Vol. 2, hal. 1-7.
- Reddy, B.M., Reddy, G.K., Rao, K.N., & Katta, L., (2009), "Influence of alumina and titania on the structure and catalytic properties of sulfated zirconia", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol 306, hal. 62–68.
- Remi, J.C.S., Rémy, T., Hunskerken, V.V., van de Perre, S., Duerinck, T., Maes, M., De Vos, D., Gobechiya, E., Kirschhock, C.E.A., Baron, G.V., & Denayer, J.F.M., (2011), "Biobutanol Separation with the Metal–Organic Framework ZIF-8", *Chem. Sus. Chem.*, Vol.4, hal. 1074–1077.
- Ren, J., Langmi, H.W., North, B.C., Mathe, M., & Bessarabov, D., (2014), "Modulated synthesis of zirconium-metal organic framework (Zr-MOF) for hydrogen storage applications", *Int. J. Hydrogen Energ.*, Vol. 39, hal. 890–895.
- Santoso, M.P.B., Susatyo, E.B., & Prasetya, A.T., (2012), "Sintesis Biodiesel dari Minyak Biji Kapuk dengan Katalis Zeolit Sekam Padi", *Indo. J. Chem. Sci.*, No. 2, hal. 1-6.
- Schaate, A., Roy, P., Godt, A., Lippke, J., Waltz, F., Wiebcke, M., & Behrens, P., (2011), "Modulated Synthesis of Zr-Based Metal–Organic Frameworks: From Nano to Single Crystal", *Chem. Eur.*, Vol. 17, hal. 6643–6651.



Shearer, G.S., Chavan, S.M., Ethiraj, J., Vitillo, J.G., Svelle, S., Olsbye, U., Lamberti, C., Bordiga, S., & Lillerud, K.P., (2014), "Tuned to Perfection: Ironing out the Defects in Metal-Organic Framework UiO-66", *Chem. Mater.*, hal. 1-9.

Shen, L., Liang, R., Luo, M., Jing, F., & Wu, L., (2014), "Electronic effects of ligand substitution on metal-organic framework photocatalysts: the case study of UiO-66", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, hal. 1-7.

Sibilia, J.P., (1996), *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Silva, G., Luz, I., Llabres I Xamena, F.X., Corma, A., & Garcia, H., (2010), "Water Stable Zr-Benzenedicarboxylate Metal-Organic Frameworks as Photocatalyst for Hydrogen Generation", *Chem. Eur. J.*, Vol. 16, hal. 11133-11138.

Skoog, D.A., Holler, F.J., & Crouch, S.R., (2007), *Principles of Instrumental Analysis*, 6<sup>th</sup> edition, Thomson Brooks/Cole, United States of America.

Smart, L.E. & Moore, E.A., (2005), *Solid State Chemistry*, 3<sup>rd</sup> edition, Taylor & Francis Group, London.

Son, W-J., Kim, J., Kim, J., & Ahn, W-S., (2008), "Sonochemical synthesis of MOF-5", *Chem. Commun.*, hal. 6336-6338.

Sumida, K., Rogow, D.L., Mason, J.A., McDonald, T.M., Bloch, E.D., Herm, Z.R., Bae, T-H., & Long, J.R., (2012), "Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks", *Chem. Rev.*, Vol. 112, hal. 724-781.

Sumangat, D. & Hidayat, T., (2008), "Karakteristik Metil Ester Minyak Jarak Pagar Hasil Proses Transesterifikasi Satu dan Dua Tahap", *J. Pascapenen*, Vol. 5, No. 2, hal. 18-26.

Sun, Y., Ma, S., Du, Y., Yuan, L., Wang, S., Yang, J., Deng, F., & Xiao, F-S., (2005), "Solvent-free preparation of nanosized sulfated zirconia with Brønsted acidic sites from a simple calcintion", *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 109, hal. 2567-2572.

Tang, J., Dong, W., Wang, G., Yao, Y., Cai, L., Liu, Y., Zhao, X., Xua, J., & Tana, L., (2014), "Efficient molybdenum(VI) modified Zr-MOF catalysts for epoxidation of olefins", *RSC Adv.*, Vol. 4, hal. 42977-42982.

Timofeevaa, M.N, Panchenko, V.N., Jun, J.W., Hasan, Z., Matrosova, M.M., Jhung, S.W., (2014), "Effects of linker substitution on catalytic properties of porouszirconium terephthalate UiO-66 in acetalization of benzaldehydewith methanol", *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 471, hal. 91- 97.



- Tsuruoka, T., Furukawa, S., Takashima, Y., Yoshida, K., Isoda, S., & Kitagawa, S., (2009), "Nanoporous Nanorods Fabricated by Coordination Modulation and Oriented Attachment Growth", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 48, hal. 4739–4743.
- Umemura, A., Diring, S., Furukawa, S., Uehara, H., Tsuruoka, T., & Kitagawa, S., (2011), "Morphology Design of Porous Coordination Polymer Crystal by Coordination Modulation", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol 133, hal 15506-15513.
- Valvekens, P., Vermoortele, F., & De Vos, D., (2013), "Metal–organic frameworks as catalysts: the role of metal active sites", *Catal. Sci. Technol.*, Vol. 3, hal. 1435-1445.
- Vandichel, M., Hajek, J., Vermoortele, F., Waroquier, M., De Vos, D.E., & Van Speybroeck, V., (2014), "Active site engineering in UiO-66 type metal–organic frameworks by intentional creation of defects: a theoretical rationalization", *Cryst. Eng. Comm.*, hal. 1-12.
- Vermoortele, F., Ameloot, R., Vimont, A., Serre, C., & De Vos, D., (2010), "An amino-modified Zr-terephthalate metal-organic framework as an acid-base catalyst for cross-aldol condensation", *Chem. Commun.*, Vol. 47, haal. 1521-1523.
- Vermoortele, F., Vandichel, M., de Voorde, B. V., Ameloot, R., Waroquier, M., Van Speybroeck, V., & De Vos, D.E., (2012), "Electronic Effects of Linker Substitution on Lewis Acid Catalysis with Metal–Organic Frameworks", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 51, hal. 1 – 5.
- Wan, Y., Zhao, W., Tang, Yu, Li, L., Wang, H., Cui, Y., Gu, J., Li, Y., Shi, J., (2014), "Ni-Mn bi-metal oxide catalysts for the low temperature SCR removal of NO with NH<sub>3</sub> a Review", *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 148-149, hal. 114-122
- Wang, Z. & Cohen, S.M., (2009 ), "Postsynthetic modification of metal–organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 38, hal. 1315-1329.
- Wang, C., Xie, Z., deKrafft, K.E., & Lin, W., (2011), "Doping Metal\_Organic Frameworks for Water Oxidation, Carbon Dioxide Reduction, and Organic Photocatalysis", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 133, hal. 13445–13454.
- Wee, L.H., Janssens, N., Bajpe, S.R., Kirschhock, C.E.A., Martens, J.A., (2011), "Heteropolyacid encapsulated in Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> nanocrystals: An effective esterification catalyst", *Catal. Today*, Vol. 171, hal. 275–280.
- West, A. R., (1989), *Solid State Chemistry and Its Application*, John Wiley & Sons, Inc., New York.



Wu, H., Chua, Y.S., Krungleviciute, V., Tyagi, M., Chen, P., Yildirim, T., & Zhou, W., (2013), "Unusual and Highly Tunable Missing-Linker Defects in Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66 and Their Important Effects on Gas Adsorption", *J. Am. Chem. Soc.*, hal. 1-27.

Wu, H., Yildirim, T., & Zhou, W., (2013), "Exceptional Mechanical Stability of Highly Porous Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66 and Its Important Implications", *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 4, hal. 925-930.

Xamena, F.X.L., Cirujano, F.G., Corma, A., (2012), "An unexpected bifunctional acid base catalysis in IRMOF-3 for Knoevenagel condensation reactions", *Micropor. Mesopor. Mat.*, Vol. 157, hal. 112-117.

Xiao, B. & Thomas, K.M., (2005), "Adsorption of aqueous metal ions on oxygen and nitrogen functionalized nanoporous activated carbons", *Langmuir*, Vol. 21, hal. 3892-3902.

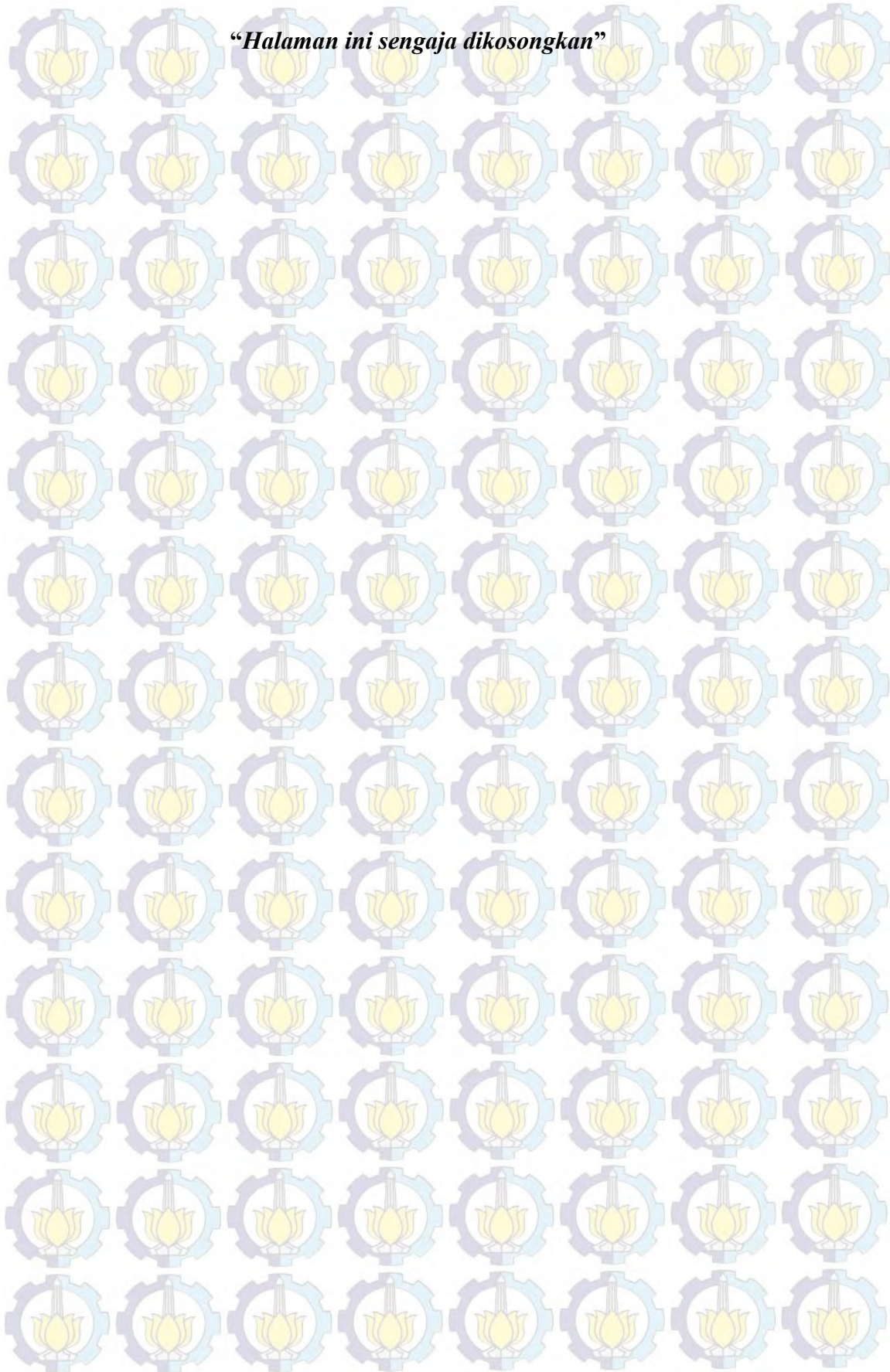
Yang, Y., Yao, H-F., Xi, F-G., & Gao, E-Q., (2014) , "Amino-functionalized Zr(IV) metal-organic framework as bifunctional acid-base catalyst for Knoevenagel condensation", *J. Mol. Catal. A*, Vol. 390, hal. 198-205.

Zahn, G., Zerner, P., Lippke, J., Kempf, F.L., Lilienthal, S., Schröder, C.A., Schneider, A.M., & Behrens, P., (2014), *CrystEngComm*, Vol. 16, hal. 9198-9207.

Zhang, X., Xamena, F.X.L., & Corma, A., (2009), "Gold(III) – metal organic framework bridges the gap between homogeneous and heterogeneous gold", *J. Catal.*, Vol. 265, hal. 155-160.



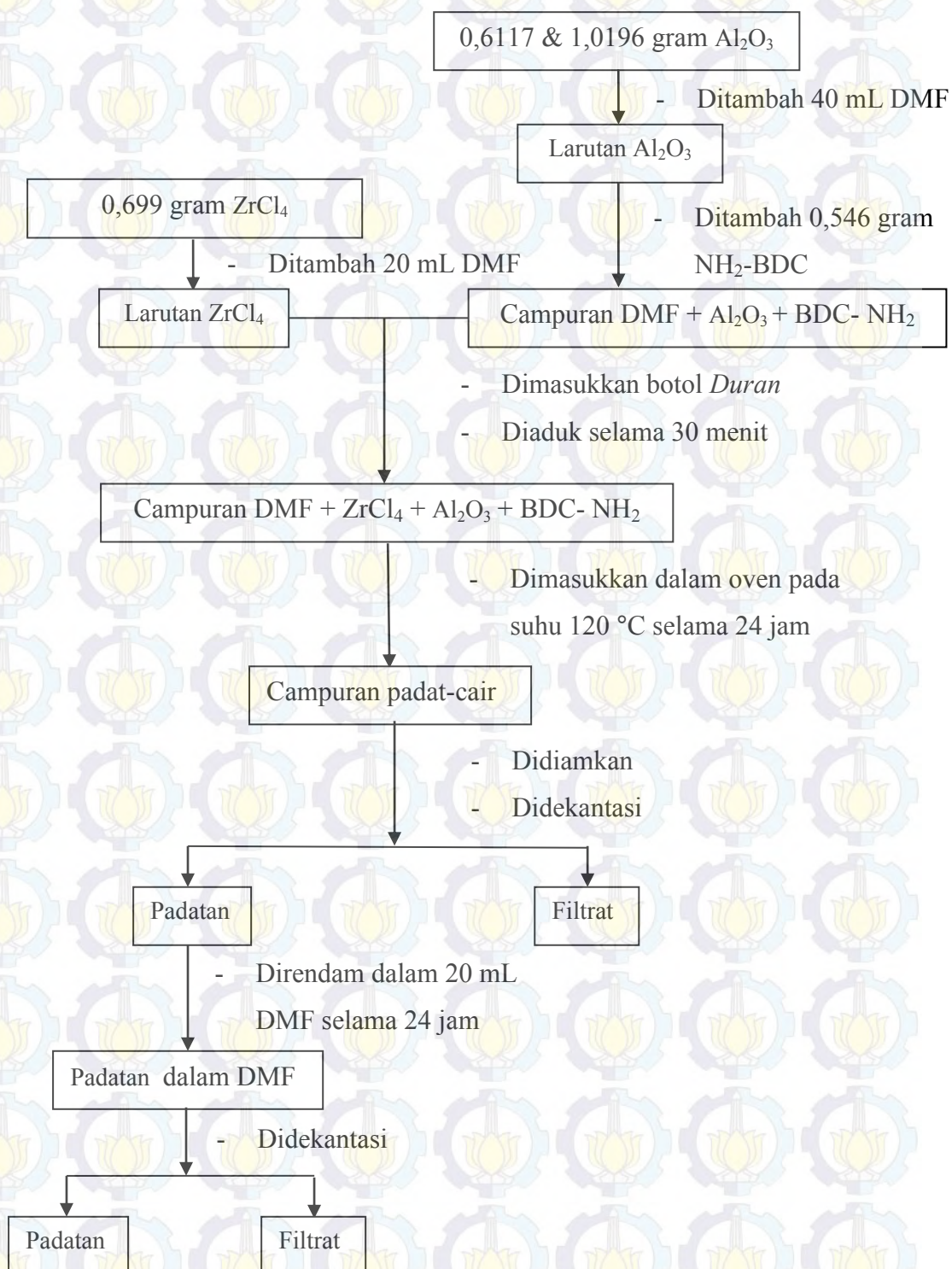
*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*



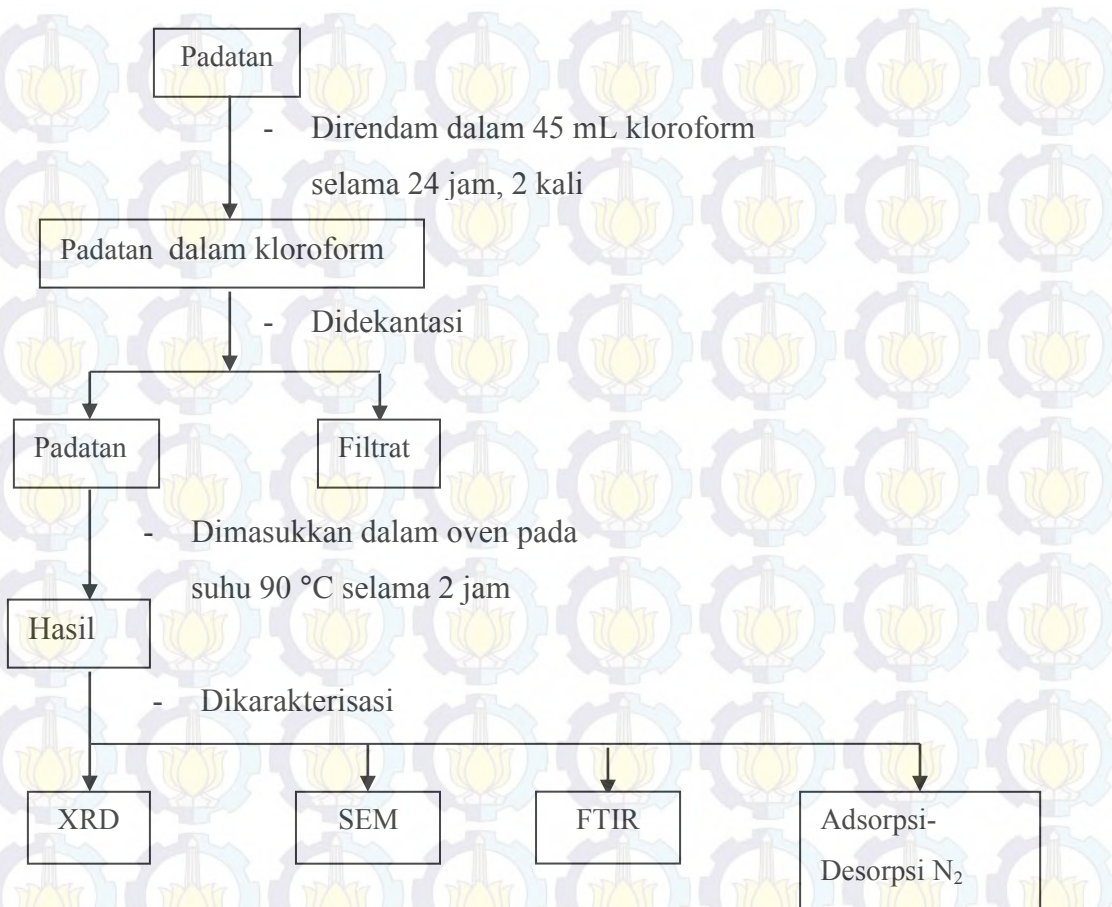


## LAMPIRAN A DIAGRAM ALIR

### 1. Sintesis Al-UiO-66-NH<sub>2</sub>



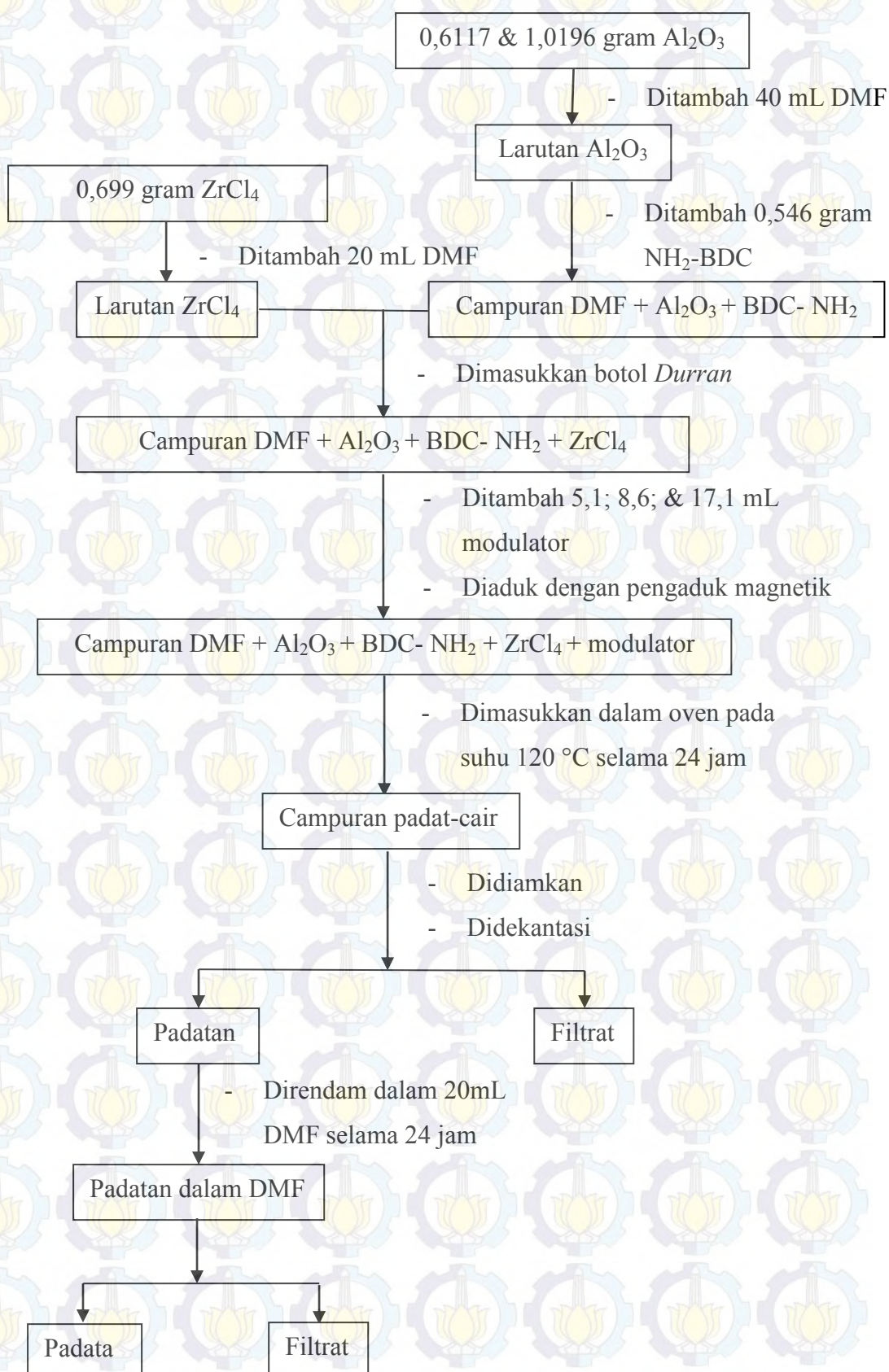




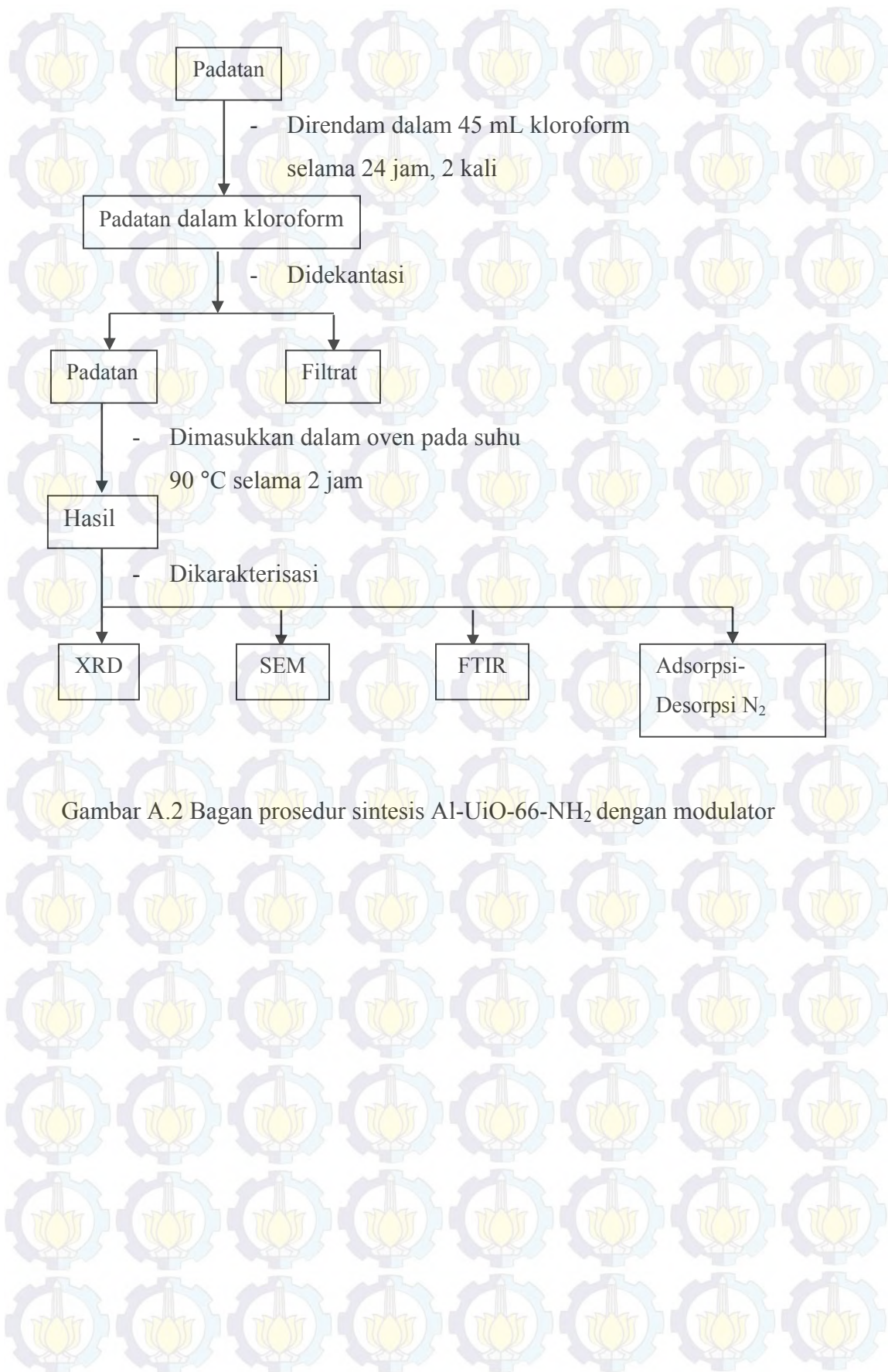
Gambar A.1 Bagan prosedur sintesis Al-Uio-66-NH<sub>2</sub>



## 2. Sintesis Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan Modulator



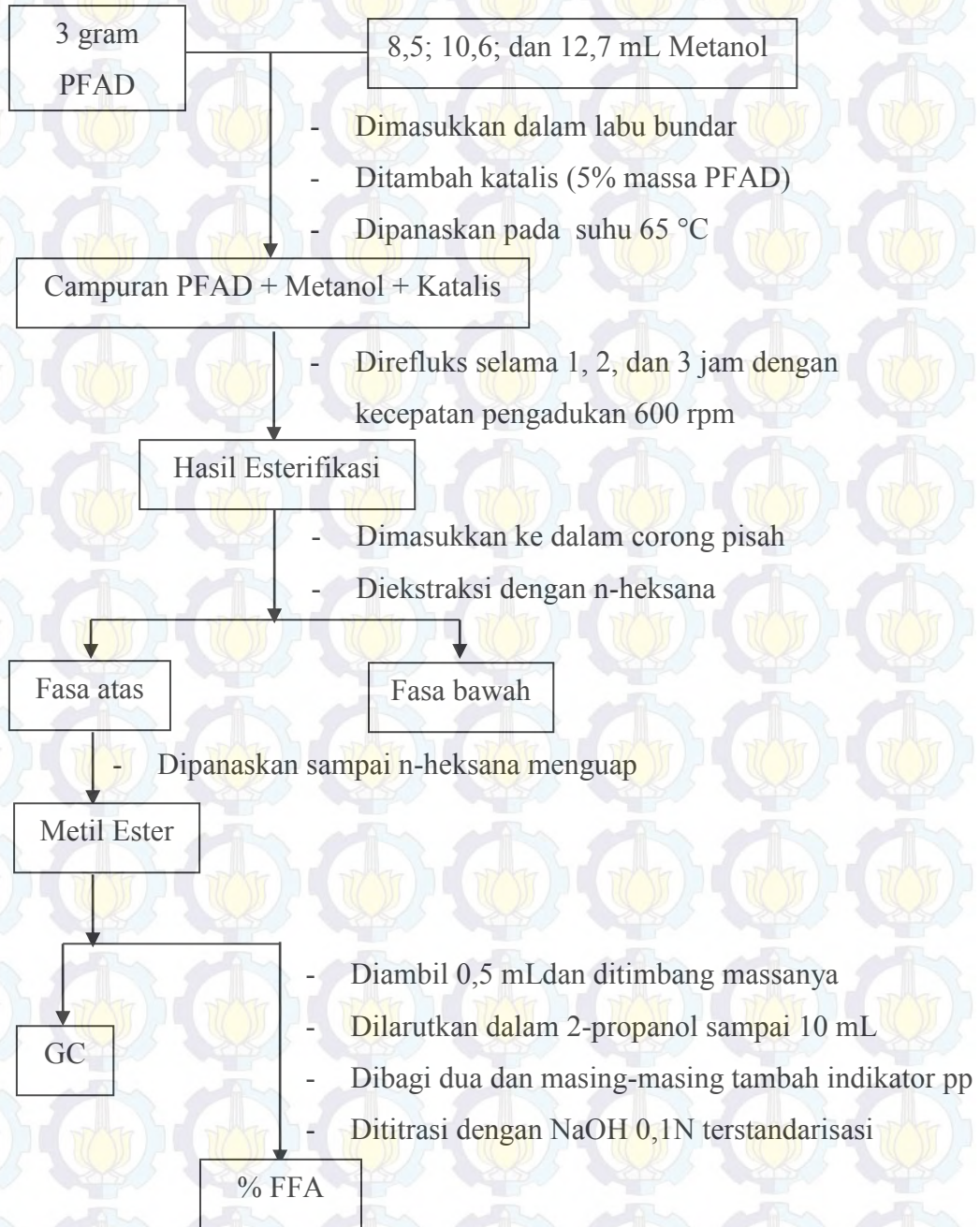




Gambar A.2 Bagan prosedur sintesis Al-Uio-66-NH<sub>2</sub> dengan modulator



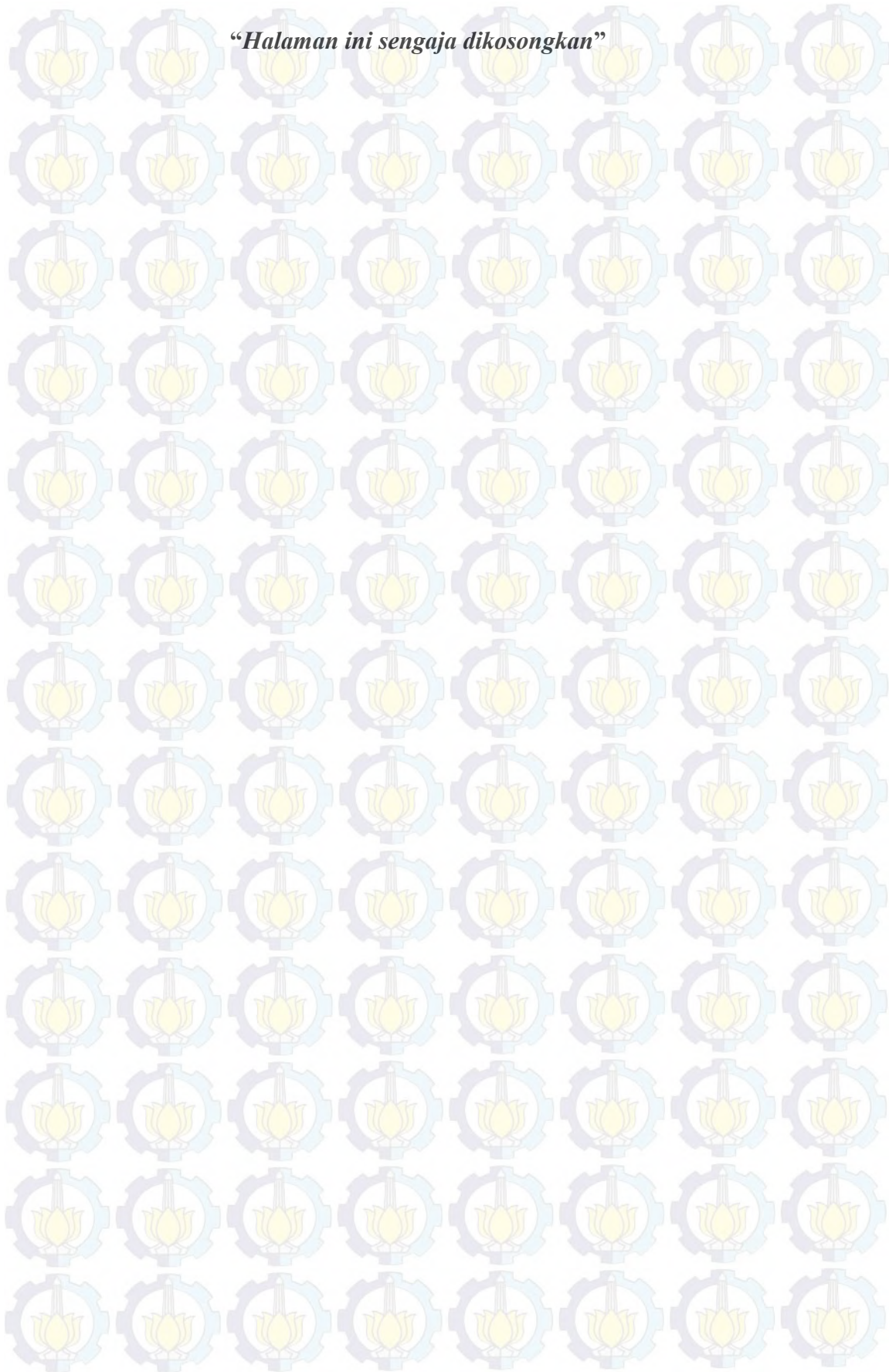
### 3. Reaksi Esterifikasi



Gambar A.3 Bagan prosedur reaksi esterifikasi



*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*





## LAMPIRAN B PERHITUNGAN

### 1. Sintesis Al-UiO-66-NH<sub>2</sub>

Rasio mol ZrCl<sub>4</sub>:BDC-NH<sub>2</sub>:DMF adalah 3:3:778.

Mol Zr adalah 3 mmol

$$\begin{aligned}\text{Massa ZrCl}_4 &= \text{mol Zr} \times \text{Mr ZrCl}_4 \\ &= 0,003 \text{ mol} \times 233,03 \text{ g/mol} \\ &= 0,699 \text{ gram}\end{aligned}$$

Mol BDC-NH<sub>2</sub> adalah 3 mmol

$$\begin{aligned}\text{Massa BDC-NH}_2 &= \text{mol NH}_2\text{-BDC} \times \text{Mr BDC-NH}_2 \\ &= 0,003 \text{ mol} \times 182,153 \text{ g/mol} \\ &= 0,546 \text{ gram}\end{aligned}$$

Mol DMF adalah 778 mmol

$$\begin{aligned}\text{Volume DMF} &= \text{---} \\ &= \text{---} \\ &= 60 \text{ mL}\end{aligned}$$

Variasi rasio mol Zr:Al adalah 0,3 dan 0,5.

Untuk rasio ZrCl<sub>4</sub> terhadap Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,3

$$0,003 \text{ mol} : \text{mol Al}_2\text{O}_3 = 3:10$$

$$\begin{aligned}\text{Mol Al}_2\text{O}_3 &= \text{---} \times 0,003 \text{ mol} \\ &= 0,01 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa Al}_2\text{O}_3 &= \text{Mol Al}_2\text{O}_3 \times \text{Mr Al}_2\text{O}_3 \\ &= 0,01 \text{ mol} \times 101,96 \text{ g/mol} \\ &= 1,0196 \text{ g}\end{aligned}$$



Tabel B.1 Komposisi reaktan pada sintesis Al-UiO-66-NH<sub>2</sub>

Sampel	ZrCl <sub>4</sub> (gram)	BDC-NH <sub>2</sub> (gram)	DMF (mL)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (gram)
Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	0,669	0,546	60	0,6117
Al(0,3)- UiO-66-NH <sub>2</sub>	0,669	0,546	60	1,0196

## 2. Sintesis Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan Modulator

Variasi rasio mol ekuivalen BDC-NH<sub>2</sub>: CH<sub>3</sub>COOH adalah 1:30, 1:50, dan 1:100.

Mol BDC-NH<sub>2</sub> adalah 0,003 mol

30 mol ekuivalen

$$\begin{aligned}
 \text{Massa CH}_3\text{COOH} &= \text{mol ekuivalen CH}_3\text{COOH} \times \text{Mr CH}_3\text{COOH} \\
 &= 0,09 \text{ mol} \times 60 \text{ g/mol} \\
 &= 5,4 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Volume CH}_3\text{COOH} &= \frac{\text{Massa CH}_3\text{COOH}}{\text{Densitas CH}_3\text{COOH}} \\
 &= \frac{5,4 \text{ gram}}{1,05 \text{ g/mL}} \\
 &= 5,1 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

Tabel B.2 Komposisi reaktan pada sintesis Al-UiO-66-NH<sub>2</sub> dengan modulator

Sampel	ZrCl <sub>4</sub> (gram)	BDC-NH <sub>2</sub> (gram)	DMF (mL)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (gram)	CH <sub>3</sub> COOH (mL)
Al(0,5)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:30	0,669	0,546	60	0,6117	5,1
Al(0,5)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:50	0,669	0,546	60	0,6117	8,6
Al(0,5)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	0,669	0,546	60	0,6117	17,1
Al(0,3)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:30	0,669	0,546	60	1,0196	5,1
Al(0,3)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:50	0,669	0,546	60	1,0196	8,6
Al(0,3)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	0,669	0,546	60	1,0196	17,1



### 3. Reaksi Esterifikasi PFAD dengan Metanol

Variasi rasio mol PFAD:CH<sub>3</sub>OH adalah 1:20, 1:25, dan 1:30

Massa PFAD adalah 3 gram

PFAD:CH<sub>3</sub>OH = 1:20

Mol PFAD = \_\_\_\_\_

= \_\_\_\_\_

= 10,51 mmol

Mol Metanol = \_\_\_\_\_ x 10,51 mmol

= 210 mmol

Massa Metanol = mol CH<sub>3</sub>OH x Mr CH<sub>3</sub>OH

= 210 mol x 32 g/mol

= 6,720 gram

Volume Metanol = \_\_\_\_\_

= \_\_\_\_\_

= 8,5 mL

Tabel B.3 Komposisi reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol

Rasio	PFAD (gram)	CH <sub>3</sub> OH (mL)
1:20	3	8,5
1:25	3	10,6
1:30	3	12,7



Tabel B.4 Data hasil optimasi reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol dan katalis Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>

Nama Sampel			Massa	Volume
Katalis	Rasio	Waktu		
Al(0,5) UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:20	1 jam	2,5 gram	3,0 mL
Al(0,5) UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:20	2 jam	2,5 gram	3,0 mL
Al(0,5) UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:20	3 jam	3,8 gram	4,0 mL
Al(0,5) UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:25	1 jam	2,6 gram	3,0 mL
Al(0,5) UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:25	2 jam	3,0 gram	3,5 mL
Al(0,5) UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:25	3 jam	3,3 gram	3,9 mL
Al(0,5) UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:30	1 jam	2,2 gram	2,5 mL
Al(0,5) UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:30	2 jam	3,6 gram	4,5 mL
Al(0,5) UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:30	3 jam	2,6 gram	3,0 mL

Tabel B.5 Data hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol dan katalis hasil sintesis

Nama Sampel			Massa	Volume
Katalis	Rasio	Waktu		
-	1:30	3 jam	4,4 gram	4,6 mL
UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:30	3 jam	3,0 gram	3,5 mL
Al(0,3) UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:30	3 jam	3,9 gram	4,6 mL
Al(0,5)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:30	1:30	3 jam	4,1 gram	4,3 mL
Al(0,5)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:50	1:30	3 jam	4,0 gram	4,2 mL
Al(0,5)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	1:30	3 jam	5,3 gram	7,3 mL
Al(0,3)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:30	1:30	3 jam	4,3 gram	5,0 mL
Al(0,3)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:50	1:30	3 jam	4,2 gram	4,5 mL
Al(0,3)- UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	1:30	3 jam	3,8 gram	4,2 mL

Nilai %FFA dihitung berdasarkan hasil titrasi metil ester dengan larutan NaOH yang distandarisasi oleh asam oksalat.

awal \_\_\_\_\_ Lemak \_\_\_\_\_ %  
 \_\_\_\_\_ %

$$\% \text{ Konversi FFA} = \frac{\% \text{ FFA awal} - \% \text{ FFA akhir}}{\% \text{ FFA awal}} \times 100\%$$



Tabel B.6 Data konversi FFA hasil optimasi reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol dan katalis Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>

Nama Sampel			V <sub>NaOH</sub>	% FFA Awal	% FFA Akhir	% Konversi
Katalis	Rasio	Waktu				
Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:20	1 jam	3,00 mL	97,74	38,28	60,83
Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:20	2 jam	3,65 mL	97,74	43,76	55,23
Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:20	3 jam	2,65 mL	97,74	33,44	65,79
Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:25	1 jam	2,55 mL	97,74	31,81	67,45
Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:25	2 jam	2,85 mL	97,74	36,02	63,15
Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:25	3 jam	2,35 mL	97,74	29,67	69,64
Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:30	1 jam	3,45 mL	97,74	40,19	58,89
Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:30	2 jam	2,35 mL	97,74	29,72	69,59
Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:30	3 jam	2,15 mL	97,74	26,49	73,10

Tabel B.7 Data konversi FFA hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol dan katalis hasil sintesis

Nama Sampel			V <sub>NaOH</sub>	% FFA Awal	% FFA Akhir	% Konversi
Katalis	Rasio	Waktu				
-	1:30	3 jam	7,23	97,74	87,43	10,55
UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:30	3 jam	1,50	97,74	17,79	81,80
Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:30	3 jam	5,75	97,74	75,18	23,08
Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:30	1:30	3 jam	6,40	97,74	78,37	19,82
Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:50	1:30	3 jam	7,13	97,74	84,89	13,15
Al(0,5)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	1:30	3 jam	2,55	97,74	35,81	63,36
Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:30	1:30	3 jam	4,70	97,74	57,00	41,68
Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:50	1:30	3 jam	6,45	97,74	78,07	20,12
Al(0,3)-UiO-66-NH <sub>2</sub> 1:100	1:30	3 jam	7,00	97,74	84,65	13,39



## 6. Perhitungan *Yield* Biodiesel

Massa PFAD awal = 3 gram

Massa jenis biodiesel = 0,88 g/mL

Volume biodiesel =  $\frac{\text{Massa biodiesel}}{\text{massa jenis biodiesel}}$

Massa biodiesel hasil GC = Konsentrasi biodiesel x Volume biodiesel

Yield =  $\frac{\text{Massa biodiesel}}{\text{massa PFAD awal}} \times$

Tabel B.8 Data *Gas Chromatography* hasil reaksi esterifikasi PFAD dengan metanol dan katalis hasil sintesis

Sampel			Volume Biodiesel (mL)	Massa Biodiesel (gram)	Yield Biodiesel (%)
Katalis	Rasio	Waktu			
UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:30	3	3,41	2,32	77,33
Al(0,5)- UiO-66-NH <sub>2</sub>	1:30	3	2,95	2,76	92
Al(0,5)- UiO-66NH <sub>2</sub> 1:100	1:30	3	6,02	1,15	38,33



## LAMPIRAN C KARAKTERISASI DAN ANALISIS

### 1. X-Ray Diffraction (XRD)

Tabel C.1 Data difraktogram UiO-66-NH<sub>2</sub>

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
7.3405	2121.38	0.1673	12.04324	100.00
8.4887	964.75	0.1004	10.41666	45.48
12.0053	190.23	0.1673	7.37215	8.97
14.1166	105.91	0.1673	6.27393	4.99
14.7361	98.46	0.1338	6.01153	4.64
17.0145	176.89	0.1338	5.21135	8.34
18.5531	112.68	0.1338	4.78250	5.31
19.0299	112.24	0.1338	4.66374	5.29
20.9063	107.84	0.1338	4.24920	5.08

Tabel C.2 Data difraktogram Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
7.3866	2424.55	0.2007	11.96810	100.00
8.4765	995.52	0.1840	10.43154	41.06
12.0599	176.91	0.1506	7.33891	7.30
14.1152	82.50	0.2007	6.27457	3.40
14.7123	81.80	0.1673	6.02121	3.37
17.0597	141.60	0.0836	5.19764	5.84
18.5517	97.19	0.1673	4.78285	4.01
19.0484	91.52	0.1004	4.65923	3.77
20.9211	62.51	0.2007	4.24621	2.58

Tabel C.3 Data difraktogram Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:30

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
7.3660	2710.62	0.1840	12.00161	100.00
8.4912	1137.56	0.1840	10.41356	41.97
12.0179	186.98	0.1673	7.36446	6.90
14.0909	102.50	0.1338	6.28532	3.78
14.7325	82.27	0.1673	6.01303	3.04
16.9943	186.24	0.0836	5.21750	6.87
18.5653	97.02	0.1338	4.77938	3.58
19.0599	93.50	0.1338	4.65646	3.45
20.8952	64.88	0.1004	4.25143	2.39



Tabel C.4 Data difraktogram Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:50

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
7.3485	3958.38	0.2007	12.03021	100.00
8.4355	1552.11	0.1840	10.48216	39.21
11.9987	244.23	0.1171	7.37617	6.17
14.0907	123.80	0.2007	6.28540	3.13
14.7668	90.47	0.1506	5.99914	2.29
16.9838	258.40	0.1171	5.22070	6.53
18.5639	111.34	0.1673	4.77972	2.81
19.0179	133.70	0.1338	4.66663	3.38
20.8816	100.64	0.1338	4.25416	2.54

Tabel C.5 Data difraktogram Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
7.3894	4728.78	0.1673	11.96369	100.00
8.5094	1943.67	0.1673	10.39137	41.10
12.0079	345.17	0.1338	7.37055	7.30
14.1060	170.17	0.1004	6.27864	3.60
14.7364	142.20	0.1338	6.01141	3.01
17.0162	311.66	0.0669	5.21084	6.59
18.5726	153.29	0.2007	4.77751	3.24
19.0468	158.44	0.1673	4.65962	3.35
20.8733	109.26	0.1338	4.25584	2.31

Tabel C.6 Data difraktogram Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub>

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
7.3809	1350.94	0.1171	11.97735	100.00
8.5135	525.56	0.1506	10.38638	38.90
12.0400	118.35	0.1673	7.35098	8.76
14.1323	50.59	0.2007	6.26700	3.74
14.7566	48.54	0.3346	6.00324	3.59
17.1109	103.80	0.2007	5.18220	7.68
18.5478	65.74	0.2007	4.78384	4.87
19.1157	62.58	0.1673	4.64300	4.63
20.9000	39.42	0.2676	4.25046	2.92

Tabel C.7 Data difraktogram Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:30

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
7.3638	1977.67	0.2007	12.00522	100.00
8.4800	887.11	0.1506	10.42732	44.86
11.9886	160.59	0.0836	7.38238	8.12
14.0435	77.57	0.1338	6.30643	3.92
14.6973	88.55	0.1004	6.02735	4.48
17.0171	133.48	0.1004	5.21056	6.75
18.5159	72.97	0.1673	4.79201	3.69
19.0026	70.17	0.2007	4.67036	3.55
20.8287	51.46	0.1338	4.26485	2.60



Tabel C.8 Data difraktogram Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:50

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
7.3442	3492.08	0.1506	12.03714	100.00
8.4737	1404.48	0.1506	10.43505	40.22
11.9944	277.48	0.0669	7.37880	7.95
14.0738	86.49	0.1673	6.29292	2.48
14.6551	96.24	0.1673	6.04460	2.76
16.9904	183.87	0.0836	5.21867	5.27
18.5192	114.53	0.1004	4.79116	3.28
18.9923	87.38	0.1338	4.67286	2.50
20.8097	51.54	0.2007	4.26869	1.48

Tabel C.9 Data difraktogram Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
7.3980	2348.53	0.1840	11.94980	100.00
8.5094	974.95	0.2175	10.39138	41.51
11.9859	193.61	0.1673	7.38400	8.24
14.1170	97.17	0.1673	6.27375	4.14
14.7543	70.14	0.1171	6.00417	2.99
16.9968	178.57	0.0502	5.21673	7.60
18.5406	87.44	0.1673	4.78569	3.72
19.1011	93.58	0.1171	4.64650	3.98
20.8279	50.70	0.1673	4.26500	2.16

## 2. Fourier Transform Infrared (FTIR)

Tabel C.10 Data spektrum FTIR UiO-66-NH<sub>2</sub>

	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	381.92	27.946	4.127	403.14	374.2	14.429	0.727
2	426.28	33.89	0.91	432.07	414.71	8.059	0.118
3	480.29	32.283	0.951	499.58	451.36	23.226	0.249
4	563.23	32.647	0.372	576.74	545.87	14.92	0.077
5	667.39	29.88	3.404	729.12	630.74	48.938	1.928
6	767.69	30.529	2.67	792.77	729.12	31.139	0.662
7	1107.18	33.19	0.395	1134.18	1089.82	21.117	0.106
8	1161.19	33.476	0.384	1186.26	1145.75	19.116	0.09
9	1257.63	31.239	2.302	1290.42	1186.26	50.158	0.945
10	1340.57	31.379	0.562	1350.22	1305.85	21.766	0.067
11	1388.79	24.625	3.995	1408.08	1350.22	32.347	1.544
12	1425.44	25.709	0.405	1429.3	1410.01	11.177	0.074
13	1496.81	30.412	0.551	1498.74	1483.31	7.761	0.073
14	1566.25	26.633	0.42	1568.18	1552.75	8.645	0.09
15	1624.12	29.705	0.468	1627.97	1610.61	9.082	0.048
16	1654.98	27.741	3.129	1680.05	1629.9	26.646	1.02
17	2929.97	31.123	0.171	2945.4	2100.55	401.749	-5.144
18	3363.97	27.628	0.103	3389.04	3346.61	23.67	0.038



Tabel C.11 Data spektrum FTIR Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub>

	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	405.06	32.928	0.92	414.71	397.35	8.279	0.112
2	482.22	29.636	1.525	507.3	437.86	35.492	0.602
3	515.01	30.462	0.096	536.23	509.22	13.896	0.022
4	576.74	30.336	0.697	611.45	543.94	34.658	0.35
5	665.46	27.801	3.679	744.55	623.03	63.248	2.409
6	769.62	28.976	2.944	794.7	746.48	24.765	0.85
7	891.14	33.443	0.075	947.08	885.36	29.096	0.023
8	962.51	34.062	0.2	997.23	949.01	22.417	0.043
9	1020.38	33.76	0.851	1082.1	999.16	38.464	0.3
10	1103.32	34.571	0.262	1136.11	1084.03	23.931	0.088
11	1159.26	34.577	0.516	1188.19	1138.04	22.928	0.135
12	1259.56	31.256	3.631	1305.85	1190.12	54.468	1.652
13	1346.36	31.56	0.191	1348.29	1307.78	19.531	0.133
14	1386.86	24.006	4.46	1408.08	1350.22	32.761	1.757
15	1433.16	24.092	4.714	1479.45	1410.01	38.93	2.232
16	1500.67	31.554	1.165	1512.24	1481.38	15.203	0.263
17	1572.04	24.059	6.602	1612.54	1525.74	48.287	3.835
18	1618.33	29.156	0.247	1626.05	1614.47	6.173	0.023
19	1656.91	28.393	2.942	1705.13	1641.48	32.174	0.953
20	2503.69	35.749	0.084	2540.33	2239.43	133.581	0.117
21	2789.16	33.857	0.046	2794.95	2542.26	114.671	0.017
22	2856.67	33.1	0.412	2874.03	2816.16	27.482	0.079
23	2926.11	31.675	0.936	2947.33	2874.03	35.713	0.258
24	3429.55	27.137	0.073	3437.26	3408.33	16.352	0.009

Tabel C.12 Data spektrum FTIR Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100

	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	387.7	62.926	1.627	399.28	374.2	4.936	0.175
2	482.22	56.045	4.238	513.08	434	18.117	0.909
3	580.59	58.383	1.568	607.6	536.23	16.326	0.431
4	663.53	52.82	7.6	746.48	607.6	32.976	2.648
5	769.62	54.432	6.154	794.7	746.48	11.429	0.931
6	1022.31	62.424	1.329	1078.24	983.73	18.759	0.296
7	1159.26	63.159	1.022	1188.19	1136.11	10.184	0.161
8	1259.56	57.404	4.536	1286.56	1188.19	20.774	0.817
9	1386.86	40.78	7.741	1408.08	1309.71	29.018	1.807
10	1433.16	41.471	8.089	1479.45	1410.01	22.177	1.999
11	1572.04	41.102	12.115	1614.47	1525.74	28.641	4.41
12	1656.91	49.958	4.872	1735.99	1641.48	23.433	1.082
13	2856.67	54.908	0.681	2874.03	2125.63	167.238	-5.971
14	2926.11	52.39	2.026	2951.19	2874.03	20.639	0.408
15	3404.47	45.824	0.049	3408.33	3389.04	6.528	0.003

### 3. Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Tabel C.13 Data kurva isothermal UiO-66-NH<sub>2</sub>

Isotherm Data					
Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
1.11464e-02	157.6537	6.02529e-01	174.7226	8.99987e-01	175.9801
1.51183e-02	161.1577	6.26037e-01	175.6278	8.50707e-01	175.3941
2.59521e-02	166.4972	6.52308e-01	175.4399	8.01628e-01	175.4254
4.87220e-02	170.8559	6.77423e-01	175.1915	7.51787e-01	175.7565
7.55160e-02	173.2734	7.02276e-01	174.8905	7.01738e-01	176.2285
1.01072e-01	174.7047	7.27521e-01	174.5567	6.51328e-01	176.6987
1.26338e-01	175.6457	7.52174e-01	174.2592	6.01145e-01	177.2182
1.51740e-01	176.3075	7.77535e-01	174.0037	5.51054e-01	177.6811
1.76909e-01	176.8436	8.02468e-01	173.7974	5.00833e-01	178.1511
2.01757e-01	177.2612	8.26739e-01	173.6859	4.50593e-01	178.5221
2.26983e-01	177.4895	8.52058e-01	173.6217	4.00165e-01	178.8361
2.52086e-01	177.6357	8.76801e-01	173.6856	3.50038e-01	179.0272
2.77260e-01	177.6701	9.01640e-01	173.9916	2.99925e-01	179.0676
3.02233e-01	177.6284	9.26288e-01	174.7620	2.49650e-01	178.9352
3.52251e-01	177.4569	9.51084e-01	176.3353	1.99720e-01	178.4980
4.02446e-01	177.1021	9.72892e-01	180.2285	1.50287e-01	177.6099
4.52406e-01	176.6240	9.85076e-01	187.1035	1.01184e-01	176.1584
5.02410e-01	176.0496	9.93339e-01	205.6796		
5.52574e-01	175.4083	9.95031e-01	179.4348		



Tabel C.14 Data mesopori metode BJH UiO-66-NH<sub>2</sub>

BJH Pore Size Distribution Desorption Data						
Diameter	Pore Volume	Pore Surf	dV(d)	dS(d)	dV(logd)	dS(logd)
[nm]	[cc/g]	Area [m <sup>2</sup> /g]	[cc/nm/g]	[m <sup>2</sup> /nm/g]	[cc/g]	[cc/g]
3.0593	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00
3.4202	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00
3.8367	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00
4.3266	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00
4.9167	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00
5.6484	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00
6.5919	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00
7.8578	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00
9.6575	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00
12.4382	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00
17.4768	8.2561e-04	1.8896e-01	1.2406e-04	2.8395e-02	4.9316e-03	1.1287e+00
30.8761	6.9272e-03	9.7943e-01	3.0290e-04	3.9241e-02	2.0748e-02	2.6879e+00
165.5392	4.9224e-02	2.0015e+00	1.6974e-04	4.1016e-03	4.9740e-02	1.2019e+00

Tabel C.15 Data mikropori metode SF UiO-66-NH<sub>2</sub>

SF method Pore Size Distribution Data			
Pore width	dV()	Pore width	dV()
[nm]	[cc/nm/g]	[nm]	[cc/nm/g]
0.3508	1.01881	0.7475	0.02858
0.3600	1.01881	0.7568	0.03260
0.3692	1.01880	0.7660	0.03688
0.3785	1.01879	0.7752	0.04135
0.3877	1.01878	0.7844	0.04598
0.3969	1.01876	0.7937	0.05071
0.4061	1.01874	0.8029	0.05546
0.4154	1.01872	0.8121	0.06015
0.4246	1.01870	0.8213	0.06466
0.4338	1.01866	0.8306	0.06889
0.4430	1.01863	0.8398	0.07279
0.4523	1.01859	0.8490	0.07635
0.4615	0.00028	0.8582	0.07953
0.4707	0.00034	0.8675	0.08234
0.4799	0.00040	0.8767	0.08474
0.4892	0.00047	0.8859	0.08674
0.4984	0.00053	0.8952	0.08833
0.5076	0.00060	0.9044	0.08952
0.5169	0.00066	0.9136	0.09033
0.5261	0.00072	0.9228	0.09077
0.5353	0.00077	0.9321	0.09087
0.5445	0.00081	0.9413	0.09060
0.5538	0.00082	0.9505	0.08995
0.5630	0.00080	0.9597	0.08893
0.5722	0.00074	0.9690	0.08753
0.5814	0.00064	0.9782	0.08576
0.5907	0.00046	0.9874	0.08362
0.5999	0.00021	0.9967	0.08116
0.6091	0.00013	1.0059	0.07839
0.6184	0.00058	1.0151	0.07537
0.6276	0.00116	1.0243	0.07215
0.6368	0.00188	1.0336	0.06880
0.6460	0.00277	1.0428	0.06547
0.6553	0.00385	1.0520	0.06205
0.6645	0.00513	1.0612	0.05886
0.6737	0.00664	1.0705	0.05586
0.6829	0.00840	1.0797	0.05307
0.6922	0.01041	1.0889	0.05050
0.7014	0.01271	1.0981	0.04815
0.7106	0.01529	1.1074	0.04601
0.7198	0.01817	1.1166	0.04406
0.7291	0.02134	1.1258	0.04229
0.7383	0.02482	1.1351	0.04067

Continued on next page



Pore width [nm]	dV() [cc/mm <sup>3</sup> g]	Pore width [nm]	dV() [cc/mm <sup>3</sup> g]
1.1443	0.00917	1.7440	0.00705
1.1535	0.00775	1.7533	0.00671
1.1627	0.00646	1.7625	0.00637
1.1720	0.00509	1.7717	0.00603
1.1812	0.00384	1.7809	0.00571
1.1904	0.00265	1.7902	0.00543
1.1996	0.00152	1.7994	0.00520
1.2089	0.00046	1.8086	0.00503
1.2181	0.002945	1.8178	0.00494
1.2273	0.002851	1.8271	0.00494
1.2366	0.002763	1.8363	0.00505
1.2458	0.002681	1.8456	0.00527
1.2550	0.002604	1.8548	0.00563
1.2642	0.002533	1.8640	0.00514
1.2735	0.002466	1.8732	0.00477
1.2827	0.002403	1.8824	0.00447
1.2919	0.002344	1.8917	0.00419
1.3011	0.002287	1.9009	0.00487
1.3104	0.002231	1.9101	0.00446
1.3196	0.002177	1.9193	0.00491
1.3288	0.002124	1.9286	0.01018
1.3380	0.002072	1.9378	0.01021
1.3473	0.002020	1.9470	0.00995
1.3565	0.01970	1.9562	0.00936
1.3657	0.01922	1.9655	0.00839
1.3750	0.01874	1.9747	0.00699
1.3842	0.01828	1.9839	0.00509
1.3934	0.01783	1.9932	0.00264
1.4026	0.01739	2.0024	0.00027
1.4119	0.01696	2.0116	0.00345
1.4211	0.01654	2.0208	0.00674
1.4303	0.01613	2.0301	0.00993
1.4395	0.01573	2.0393	0.01267
1.4488	0.01533	2.0485	0.01538
1.4580	0.01494	2.0577	0.01729
1.4672	0.01456	2.0670	0.01843
1.4764	0.01418	2.0762	0.01884
1.4857	0.01380	2.0854	0.01775
1.4949	0.01343	2.0947	0.01561
1.5041	0.01306	2.1039	0.01201
1.5134	0.01270	2.1131	0.00873
1.5226	0.01235	2.1223	0.00045
1.5318	0.01201	2.1316	0.00953
1.5410	0.01168	2.1408	0.01995
1.5503	0.01136	2.1500	0.03115
1.5595	0.01105	2.1592	0.04250
1.5687	0.01076	2.1685	0.05342
1.5779	0.01049	2.1777	0.06335
1.5872	0.01024	2.1869	0.07172
1.5964	0.01000	2.1961	0.07798
1.6056	0.00975	2.2054	0.08199
1.6149	0.00950	2.2146	0.08202
1.6241	0.00924	2.2238	0.07874
1.6333	0.00900	2.2331	0.07108
1.6425	0.00875	2.2423	0.05831
1.6518	0.00900	2.2515	0.03968
1.6610	0.00887	2.2607	0.01447
1.6702	0.00873	2.2700	0.01775
1.6794	0.00859	2.2792	0.05842
1.6887	0.00844	2.2884	0.10079
1.6979	0.00828	2.2976	0.15010
1.7071	0.00809	2.3069	0.20362
1.7163	0.00788	2.3161	0.26061
1.7256	0.00764	2.3253	0.32037
1.7348	0.00736	2.3345	0.38220

Continued on next page

Tabel C.16 Data kurva isothermal Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
1.20040e-02	93.1229	5.98868e-01	126.6678	9.01802e-01	171.3880
1.50379e-02	94.4481	6.26346e-01	128.9241	8.50577e-01	164.3778
2.55696e-02	97.3115	6.51159e-01	131.2464	7.99145e-01	157.7431
4.90961e-02	100.6508	6.75638e-01	133.7930	7.48734e-01	151.4154
7.66812e-02	103.0407	6.99946e-01	136.5749	7.01469e-01	146.0217
9.92387e-02	104.5107	7.24710e-01	139.4106	6.51973e-01	140.3909
1.24121e-01	105.8763	7.49772e-01	142.2188	6.00562e-01	133.5559
1.49528e-01	107.1005	7.74937e-01	144.9104	5.49405e-01	127.0914
1.74858e-01	108.2131	8.00059e-01	147.5812	4.98052e-01	122.9726
2.00108e-01	109.2347	8.24751e-01	150.3418	4.50713e-01	119.7961
2.25263e-01	110.2005	8.48712e-01	153.4785	3.99006e-01	117.2196
2.50324e-01	111.1358	8.75752e-01	157.5498	3.47548e-01	115.1886
2.75446e-01	112.0321	9.00122e-01	161.9165	3.01713e-01	113.4946
3.00359e-01	112.9543	9.25465e-01	167.9223	2.47525e-01	111.4641
3.25242e-01	114.8579	9.49537e-01	176.0523	1.97504e-01	109.4968
3.98092e-01	116.5323	9.73161e-01	194.0491	1.47973e-01	107.3482
4.51878e-01	118.6710	9.83331e-01	214.6085	9.91075e-02	104.7847
5.01501e-01	120.8721	9.93032e-01	290.6122		
5.50557e-01	123.4587	9.50472e-01	185.6399		



Tabel C.17 Data mesopori metode BJH Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>

Diameter [nm]	Pore Volume [cc/g]	Pore Surf Area [m <sup>2</sup> /g]	dV(d) [cc/nm/g]	dS(d) [m <sup>2</sup> /nm/g]	dV(logd) [cc/g]	dS(logd) [cc/g]
3.4165	3.8743e-03	4.5360e+00	9.8098e-03	1.1485e+01	7.7086e-02	9.0250e+01
3.8239	1.0045e-02	1.0991e+01	1.4700e-02	1.5377e+01	1.2930e-01	1.3526e+02
4.3037	1.8669e-02	1.9006e+01	1.5973e-02	1.4846e+01	1.5808e-01	1.4692e+02
4.9029	3.4378e-02	3.1823e+01	2.3858e-02	1.9464e+01	2.6893e-01	2.1941e+02
5.6502	5.0766e-02	4.3424e+01	1.9600e-02	1.3876e+01	2.5453e-01	1.8019e+02
6.5945	6.3387e-02	5.1080e+01	1.1991e-02	7.2733e+00	1.8169e-01	1.1021e+02
7.8021	7.5001e-02	5.7034e+01	8.5234e-03	4.3698e+00	1.5273e-01	7.8303e+01
9.5399	8.8205e-02	6.2570e+01	6.2486e-03	2.6200e+00	1.3670e-01	5.7315e+01
12.3670	1.0125e-01	6.6790e+01	3.6848e-03	1.1918e+00	1.0421e-01	3.3705e+01
17.6551	1.1400e-01	6.9679e+01	1.8124e-03	4.1063e-01	7.2695e-02	1.6470e+01
30.9973	1.3921e-01	7.2932e+01	1.2829e-03	1.6556e-01	8.8416e-02	1.1409e+01
159.1523	3.0865e-01	7.7191e+01	7.1594e-04	1.7994e-02	2.0357e-01	5.1162e+00

Tabel C.18 Data mikropori metode SF Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>

Pore width [nm]	dV() [cc/nm/g]	Pore width [nm]	dV() [cc/nm/g]
0.3508	0.61125	0.7475	0.00731
0.3600	0.61124	0.7568	0.00933
0.3692	0.61123	0.7660	0.01152
0.3785	0.61121	0.7752	0.01386
0.3877	0.61119	0.7844	0.01632
0.3969	0.61117	0.7937	0.01889
0.4061	0.61114	0.8029	0.02150
0.4154	0.61110	0.8121	0.02413
0.4246	0.61106	0.8213	0.02670
0.4338	0.61100	0.8306	0.02916
0.4430	0.61094	0.8398	0.03149
0.4523	0.61086	0.8490	0.03367
0.4615	0.00050	0.8582	0.03570
0.4707	0.00060	0.8675	0.03756
0.4799	0.00072	0.8767	0.03926
0.4892	0.00085	0.8859	0.04077
0.4984	0.00100	0.8952	0.04210
0.5076	0.00116	0.9044	0.04326
0.5169	0.00134	0.9136	0.04424
0.5261	0.00153	0.9228	0.04506
0.5353	0.00173	0.9321	0.04571
0.5445	0.00194	0.9413	0.04617
0.5538	0.00216	0.9505	0.04646
0.5630	0.00238	0.9597	0.04654
0.5722	0.00260	0.9690	0.04643
0.5814	0.00281	0.9782	0.04612
0.5907	0.00300	0.9874	0.04562
0.5999	0.00316	0.9967	0.04493
0.6091	0.00329	1.0059	0.04407
0.6184	0.00338	1.0151	0.04307
0.6276	0.00340	1.0243	0.04195
0.6368	0.00336	1.0336	0.04075
0.6460	0.00324	1.0428	0.03951
0.6553	0.00302	1.0520	0.03828
0.6645	0.00268	1.0612	0.03713
0.6737	0.00223	1.0705	0.03605
0.6829	0.00163	1.0797	0.03506
0.6922	0.00088	1.0889	0.03416
0.7014	0.00003	1.0981	0.03334
0.7106	0.00111	1.1074	0.03260
0.7198	0.00238	1.1166	0.03194
0.7291	0.00383	1.1258	0.03134
0.7383	0.00548	1.1351	0.03078

Continued on next page



SF method Pore Size Distribution Data continued			
Pore width	dV()	Pore width	dV()
[nm]	[cc/nm/g]	[nm]	[cc/nm/g]
1.1443	0.03026	1.7440	0.01426
1.1536	0.02975	1.7533	0.01416
1.1627	0.02924	1.7625	0.01405
1.1720	0.02874	1.7717	0.01395
1.1812	0.02824	1.7809	0.01385
1.1904	0.02775	1.7902	0.01375
1.1996	0.02727	1.7994	0.01365
1.2089	0.02680	1.8086	0.01356
1.2181	0.02635	1.8178	0.01346
1.2273	0.02591	1.8271	0.01336
1.2365	0.02548	1.8363	0.01327
1.2458	0.02507	1.8455	0.01317
1.2550	0.02468	1.8548	0.01308
1.2642	0.02430	1.8640	0.01299
1.2735	0.02394	1.8732	0.01290
1.2827	0.02359	1.8824	0.01281
1.2919	0.02326	1.8917	0.01272
1.3011	0.02293	1.9009	0.01263
1.3104	0.02261	1.9101	0.01255
1.3196	0.02230	1.9193	0.01247
1.3288	0.02200	1.9286	0.01239
1.3380	0.02171	1.9378	0.01231
1.3473	0.02142	1.9470	0.01223
1.3565	0.02114	1.9562	0.01216
1.3657	0.02087	1.9655	0.01209
1.3750	0.02061	1.9747	0.01202
1.3842	0.02036	1.9839	0.01195
1.3934	0.02012	1.9932	0.01189
1.4026	0.01988	2.0024	0.01183
1.4119	0.01966	2.0116	0.01177
1.4211	0.01944	2.0208	0.01171
1.4303	0.01922	2.0301	0.01165
1.4395	0.01902	2.0393	0.01160
1.4488	0.01881	2.0485	0.01154
1.4580	0.01862	2.0577	0.01149
1.4672	0.01843	2.0670	0.01143
1.4764	0.01824	2.0762	0.01138
1.4857	0.01806	2.0854	0.01133
1.4949	0.01788	2.0947	0.01127
1.5041	0.01770	2.1039	0.01121
1.5134	0.01753	2.1131	0.01116
1.5226	0.01736	2.1223	0.01110
1.5318	0.01720	2.1316	0.01104
1.5410	0.01703	2.1408	0.01098
1.5503	0.01688	2.1500	0.01092
1.5595	0.01673	2.1592	0.01086
1.5687	0.01658	2.1685	0.01080
1.5779	0.01643	2.1777	0.01074
1.5872	0.01629	2.1869	0.01068
1.5964	0.01615	2.1961	0.01062
1.6056	0.01601	2.2054	0.01056
1.6149	0.01588	2.2146	0.01051
1.6241	0.01575	2.2238	0.01045
1.6333	0.01562	2.2331	0.01040
1.6425	0.01550	2.2423	0.01034
1.6518	0.01537	2.2515	0.01030
1.6610	0.01525	2.2607	0.01025
1.6702	0.01514	2.2700	0.01021
1.6794	0.01502	2.2792	0.01017
1.6887	0.01491	2.2884	0.01013
1.6979	0.01480	2.2976	0.01010
1.7071	0.01469	2.3069	0.01006
1.7163	0.01458	2.3161	0.01004
1.7256	0.01447	2.3253	0.01001
1.7348	0.01437	2.3345	0.00999

Continued on next page

Tabel C.19 Data kurva isothermal Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:50

Multi-Point BET Data					
Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ]
5.18876e-02	13.7147	3.1928e+00	2.02635e-01	16.4831	1.2336e+01
7.74113e-02	14.4617	4.6422e+00	2.27574e-01	16.7928	1.4048e+01
1.03042e-01	15.0071	6.1249e+00	2.52610e-01	17.0701	1.5842e+01
1.27464e-01	15.4584	7.5612e+00	2.77729e-01	17.3430	1.7740e+01
1.52875e-01	15.8235	9.1110e+00	3.02789e-01	17.6323	1.9707e+01
1.77566e-01	16.1667	1.0685e+01			



Tabel C.20 Data mesopori metode BJH Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:50

Diameter	Pore Volume	Pore Surf	dV(d)	dS(d)	dV(logd)	dS(logd)
[nm]	[cc/g]	Area [m <sup>2</sup> /g]	[cc/nm/g]	[m <sup>2</sup> /nm/g]	[cc/g]	[cc/g]
3.4122	9.2436e-04	1.0836e+00	2.3829e-03	2.7934e+00	1.8702e-02	2.1924e+01
3.8291	5.5957e-03	5.9634e+00	1.0478e-02	1.0945e+01	9.2275e-02	9.6393e+01
4.3050	1.2372e-02	1.2259e+01	1.3393e-02	1.2444e+01	1.3261e-01	1.2321e+02
4.8813	2.8902e-02	2.5805e+01	2.5562e-02	2.0947e+01	2.8689e-01	2.3509e+02
5.6010	4.7568e-02	3.9136e+01	2.3547e-02	1.6816e+01	3.0317e-01	2.1651e+02
6.5182	6.1599e-02	4.7746e+01	1.3470e-02	8.2680e+00	2.0173e-01	1.2380e+02
7.7603	7.4855e-02	5.4579e+01	9.1885e-03	4.7361e+00	1.6371e-01	8.4385e+01
9.5602	9.0171e-02	6.0987e+01	7.1001e-03	2.9707e+00	1.5563e-01	6.5116e+01
12.3683	1.0703e-01	6.6438e+01	4.8728e-03	1.5759e+00	1.3786e-01	4.4586e+01
17.5007	1.2262e-01	7.0002e+01	2.2915e-03	5.2374e-01	9.1163e-02	2.0836e+01
30.6304	1.4908e-01	7.3458e+01	1.3602e-03	1.7763e-01	9.2619e-02	1.2095e+01
150.8226	5.1252e-01	8.3097e+01	1.6450e-03	4.3628e-02	4.4802e-01	1.1882e+01

Tabel C.21 Data mikropori metode SF Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:50

Pore width	dV()	Pore width	dV()
[nm]	[cc/nm/g]	[nm]	[cc/nm/g]
0.3508	0.06137	0.7475	0.00733
0.3600	0.06137	0.7568	0.00810
0.3692	0.06137	0.7660	0.00892
0.3785	0.06137	0.7752	0.00976
0.3877	0.06137	0.7844	0.01061
0.3969	0.06137	0.7937	0.01148
0.4061	0.06138	0.8029	0.01234
0.4154	0.06138	0.8121	0.01318
0.4246	0.06138	0.8213	0.01398
0.4338	0.06139	0.8306	0.01472
0.4430	0.06139	0.8398	0.01540
0.4523	0.06140	0.8490	0.01601
0.4615	0.00004	0.8582	0.01656
0.4707	0.00005	0.8675	0.01703
0.4799	0.00006	0.8767	0.01744
0.4892	0.00007	0.8859	0.01777
0.4984	0.00009	0.8952	0.01804
0.5076	0.00011	0.9044	0.01824
0.5169	0.00014	0.9136	0.01838
0.5261	0.00017	0.9228	0.01847
0.5353	0.00020	0.9321	0.01850
0.5445	0.00025	0.9413	0.01848
0.5538	0.00030	0.9505	0.01839
0.5630	0.00036	0.9597	0.01825
0.5722	0.00044	0.9690	0.01805
0.5814	0.00053	0.9782	0.01779
0.5907	0.00063	0.9874	0.01747
0.5999	0.00076	0.9967	0.01711
0.6091	0.00090	1.0059	0.01670
0.6184	0.00107	1.0151	0.01625
0.6276	0.00126	1.0243	0.01577
0.6368	0.00149	1.0336	0.01527
0.6460	0.00174	1.0428	0.01478
0.6553	0.00203	1.0520	0.01429
0.6645	0.00236	1.0612	0.01383
0.6737	0.00273	1.0705	0.01341
0.6829	0.00314	1.0797	0.01302
0.6922	0.00359	1.0889	0.01267
0.7014	0.00410	1.0981	0.01234
0.7106	0.00465	1.1074	0.01205
0.7198	0.00525	1.1166	0.01179
0.7291	0.00589	1.1258	0.01155
0.7383	0.00659	1.1351	0.01133

Continued on next page



SF method Pore Size Distribution Data <small>continued</small>			
Pore width [nm]	dV( [cc/nm/g]	Pore width [nm]	dV( [cc/nm/g]
1.1443	0.01111	1.7440	0.00442
1.1535	0.01090	1.7533	0.00439
1.1627	0.01068	1.7625	0.00436
1.1720	0.01047	1.7717	0.00434
1.1812	0.01026	1.7809	0.00431
1.1904	0.01005	1.7902	0.00429
1.1996	0.00984	1.7994	0.00427
1.2089	0.00964	1.8086	0.00425
1.2181	0.00944	1.8178	0.00423
1.2273	0.00924	1.8271	0.00421
1.2366	0.00905	1.8363	0.00418
1.2458	0.00887	1.8455	0.00416
1.2550	0.00870	1.8548	0.00414
1.2642	0.00853	1.8640	0.00411
1.2735	0.00836	1.8732	0.00408
1.2827	0.00821	1.8824	0.00405
1.2919	0.00806	1.8917	0.00403
1.3011	0.00791	1.9009	0.00400
1.3104	0.00777	1.9101	0.00397
1.3196	0.00764	1.9193	0.00394
1.3288	0.00751	1.9285	0.00391
1.3380	0.00739	1.9378	0.00388
1.3473	0.00727	1.9470	0.00385
1.3565	0.00716	1.9562	0.00383
1.3657	0.00706	1.9655	0.00380
1.3750	0.00696	1.9747	0.00378
1.3842	0.00686	1.9839	0.00375
1.3934	0.00678	1.9932	0.00373
1.4026	0.00670	2.0024	0.00371
1.4119	0.00662	2.0116	0.00369
1.4211	0.00655	2.0208	0.00367
1.4303	0.00648	2.0301	0.00365
1.4395	0.00641	2.0393	0.00363
1.4488	0.00635	2.0485	0.00361
1.4580	0.00629	2.0577	0.00359
1.4672	0.00623	2.0670	0.00357
1.4764	0.00617	2.0762	0.00355
1.4857	0.00610	2.0854	0.00353
1.4949	0.00604	2.0947	0.00351
1.5041	0.00598	2.1039	0.00349
1.5134	0.00591	2.1131	0.00347
1.5226	0.00584	2.1223	0.00345
1.5318	0.00578	2.1316	0.00343
1.5410	0.00571	2.1408	0.00341
1.5503	0.00564	2.1500	0.00339
1.5595	0.00557	2.1592	0.00337
1.5687	0.00550	2.1685	0.00335
1.5779	0.00543	2.1777	0.00333
1.5872	0.00536	2.1869	0.00331
1.5964	0.00529	2.1961	0.00329
1.6056	0.00522	2.2054	0.00327
1.6149	0.00515	2.2146	0.00325
1.6241	0.00508	2.2238	0.00323
1.6333	0.00501	2.2331	0.00321
1.6425	0.00495	2.2423	0.00318
1.6518	0.00488	2.2515	0.00316
1.6610	0.00482	2.2607	0.00314
1.6702	0.00477	2.2700	0.00312
1.6794	0.00471	2.2792	0.00310
1.6887	0.00466	2.2884	0.00307
1.6979	0.00461	2.2976	0.00305
1.7071	0.00456	2.3069	0.00303
1.7163	0.00452	2.3161	0.00301
1.7256	0.00448	2.3253	0.00300
1.7348	0.00445	2.3345	0.00299

Continued on next page

Tabel C.22 Data kurva isothermal Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100

Isotherm Data					
Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
1.14301e-02	103.0395	5.99238e-01	146.9157	8.98281e-01	193.1500
1.50242e-02	107.0677	6.24434e-01	149.2060	8.51699e-01	185.5138
2.53003e-02	115.7205	6.49954e-01	151.4555	8.01006e-01	178.6737
4.90246e-02	123.1079	6.74628e-01	153.8907	7.49062e-01	173.0747
7.43455e-02	126.0431	6.98482e-01	156.6444	6.98909e-01	167.7990
1.01046e-01	128.0438	7.24276e-01	159.8591	6.49552e-01	162.2251
1.26075e-01	129.4796	7.49046e-01	162.5793	6.00939e-01	155.3268
1.51339e-01	130.6912	7.74447e-01	165.2667	5.50191e-01	148.9807
1.76526e-01	131.7277	7.98748e-01	167.7737	5.01676e-01	145.5025
2.01697e-01	132.6913	8.24748e-01	170.4491	4.51257e-01	142.3513
2.26638e-01	133.5464	8.48520e-01	173.3237	3.99863e-01	140.1351
2.51788e-01	134.3442	8.75987e-01	177.4951	3.49128e-01	138.4968
2.77004e-01	135.0979	9.00811e-01	181.9696	2.99069e-01	136.9435
3.01994e-01	135.8217	9.25046e-01	187.7785	2.49024e-01	135.3392
3.51327e-01	137.2065	9.51082e-01	196.8671	1.99381e-01	133.5698
4.00639e-01	138.6062	9.74996e-01	219.2809	1.49562e-01	131.4802
4.50931e-01	140.1657	9.83661e-01	243.8489	1.00584e-01	128.7780
5.00299e-01	141.9264	9.92881e-01	396.6559		
5.49845e-01	144.0951	9.50791e-01	210.8391		



Tabel C.23 Data mesopori metode BJH Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100

BJH Pore Size Distribution Desorption Data						
Diameter	Pore Volume	Pore Surf	dV(d)	dS(d)	dV(logd)	dS(logd)
[nm]	[cc/g]	Area [m <sup>2</sup> /g]	[cc/nm/g]	[m <sup>2</sup> /nm/g]	[cc/g]	[cc/g]
3.4218	2.5895e-03	3.0270e+00	6.5835e-03	7.6960e+00	5.1815e-02	6.0570e+01
3.8436	8.2579e-03	8.9262e+00	1.2591e-02	1.3104e+01	1.1131e-01	1.1584e+02
4.3257	1.4870e-02	1.5041e+01	1.2862e-02	1.1893e+01	1.2796e-01	1.1832e+02
4.9102	2.9972e-02	2.7343e+01	2.3064e-02	1.8789e+01	2.6037e-01	2.1211e+02
5.6307	4.6487e-02	3.9075e+01	2.1005e-02	1.4922e+01	2.7189e-01	1.9315e+02
6.5412	5.8692e-02	4.6539e+01	1.1795e-02	7.2130e+00	1.7728e-01	1.0841e+02
7.7765	6.9458e-02	5.2076e+01	4.8770e-03	3.8563e+00	1.3386e-01	6.8855e+01
9.5942	8.0184e-02	5.6548e+01	1.795e-02	2.0333e+00	1.0727e-01	4.4722e+01
12.4674	9.2922e-02	6.0635e+01	3.5910e-03	1.1521e+00	1.0239e-01	3.2850e+01
17.3552	1.0638e-01	6.3736e+01	2.1600e-03	4.9783e-01	8.5383e-02	1.9679e+01
30.7728	1.3680e-01	6.7691e+01	1.4765e-03	1.9193e-01	1.0059e-01	1.3075e+01
156.3722	4.3696e-01	7.5369e+01	1.3017e-03	3.3297e-02	3.6585e-01	9.3584e+00

Tabel C.24 Data mikropori metode SF Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100

SF method Pore Size Distribution Data			
Pore width	dV()	Pore width	dV()
[nm]	[cc/nm/g]	[nm]	[cc/nm/g]
0.3508	0.62577	0.7475	0.04706
0.3600	0.62578	0.7568	0.05171
0.3692	0.62579	0.7660	0.05658
0.3785	0.62580	0.7752	0.06166
0.3877	0.62582	0.7844	0.06691
0.3969	0.62584	0.7937	0.07228
0.4061	0.62587	0.8029	0.07773
0.4154	0.62590	0.8121	0.08318
0.4246	0.62594	0.8213	0.08857
0.4338	0.62600	0.8306	0.09383
0.4430	0.62606	0.8398	0.09890
0.4523	0.62614	0.8490	0.10376
0.4615	0.00048	0.8582	0.10837
0.4707	0.00059	0.8675	0.11269
0.4799	0.00072	0.8767	0.11689
0.4892	0.00087	0.8859	0.12093
0.4984	0.00105	0.8952	0.12357
0.5076	0.00127	0.9044	0.12639
0.5169	0.00151	0.9136	0.12874
0.5261	0.00180	0.9228	0.13060
0.5353	0.00214	0.9321	0.13194
0.5445	0.00253	0.9413	0.13275
0.5538	0.00298	0.9505	0.13301
0.5630	0.00351	0.9597	0.13272
0.5722	0.00411	0.9690	0.13187
0.5814	0.00480	0.9782	0.13048
0.5907	0.00559	0.9874	0.12856
0.5999	0.00650	0.9967	0.12612
0.6091	0.00753	1.0059	0.12320
0.6184	0.00869	1.0151	0.11983
0.6276	0.01001	1.0243	0.11608
0.6368	0.01150	1.0336	0.11199
0.6460	0.01316	1.0428	0.10764
0.6553	0.01503	1.0520	0.10313
0.6645	0.01710	1.0612	0.09853
0.6737	0.01940	1.0705	0.09390
0.6829	0.02194	1.0797	0.08930
0.6922	0.02473	1.0889	0.08477
0.7014	0.02777	1.0981	0.08033
0.7106	0.03109	1.1074	0.07602
0.7198	0.03468	1.1166	0.07184
0.7291	0.03854	1.1258	0.06781
0.7383	0.04267	1.1351	0.06396

Continued on next page



Pore width [nm]	dV() [cc/nm/g]	Pore width [nm]	dV() [cc/nm/g]
1.1443	0.06030	1.7440	0.01377
1.1536	0.05884	1.7533	0.01363
1.1627	0.05361	1.7625	0.01349
1.1720	0.05059	1.7717	0.01336
1.1812	0.04780	1.7809	0.01324
1.1904	0.04523	1.7902	0.01311
1.1996	0.04289	1.7994	0.01300
1.2089	0.04077	1.8086	0.01289
1.2181	0.03867	1.8178	0.01278
1.2273	0.03717	1.8271	0.01267
1.2366	0.03566	1.8363	0.01257
1.2458	0.03434	1.8456	0.01247
1.2550	0.03320	1.8548	0.01237
1.2642	0.03220	1.8640	0.01227
1.2735	0.03133	1.8732	0.01217
1.2827	0.03058	1.8824	0.01208
1.2919	0.02991	1.8917	0.01198
1.3011	0.02931	1.9009	0.01189
1.3104	0.02873	1.9101	0.01179
1.3196	0.02815	1.9193	0.01170
1.3288	0.02757	1.9286	0.01160
1.3380	0.02700	1.9378	0.01151
1.3473	0.02643	1.9470	0.01141
1.3565	0.02587	1.9562	0.01131
1.3657	0.02532	1.9655	0.01121
1.3750	0.02479	1.9747	0.01111
1.3842	0.02427	1.9839	0.01101
1.3934	0.02376	1.9932	0.01091
1.4026	0.02327	2.0024	0.01081
1.4119	0.02279	2.0116	0.01070
1.4211	0.02233	2.0208	0.01060
1.4303	0.02189	2.0301	0.01050
1.4395	0.02147	2.0393	0.01040
1.4488	0.02106	2.0485	0.01031
1.4580	0.02068	2.0577	0.01021
1.4672	0.02031	2.0670	0.01012
1.4764	0.01997	2.0762	0.01003
1.4857	0.01964	2.0854	0.00994
1.4949	0.01933	2.0947	0.00985
1.5041	0.01903	2.1039	0.00977
1.5134	0.01875	2.1131	0.00969
1.5226	0.01849	2.1223	0.00961
1.5318	0.01824	2.1316	0.00954
1.5410	0.01799	2.1408	0.00946
1.5503	0.01776	2.1500	0.00939
1.5595	0.01754	2.1592	0.00932
1.5687	0.01732	2.1685	0.00925
1.5779	0.01711	2.1777	0.00918
1.5872	0.01690	2.1869	0.00912
1.5964	0.01669	2.1961	0.00905
1.6056	0.01649	2.2054	0.00899
1.6149	0.01628	2.2146	0.00893
1.6241	0.01608	2.2238	0.00887
1.6333	0.01588	2.2331	0.00881
1.6425	0.01568	2.2423	0.00875
1.6518	0.01549	2.2515	0.00869
1.6610	0.01529	2.2607	0.00863
1.6702	0.01511	2.2700	0.00858
1.6794	0.01492	2.2792	0.00852
1.6887	0.01474	2.2884	0.00847
1.6979	0.01456	2.2976	0.00842
1.7071	0.01439	2.3069	0.00837
1.7163	0.01423	2.3161	0.00832
1.7256	0.01407	2.3253	0.00827
1.7348	0.01392	2.3345	0.00822

Continued on next page

Tabel C.25 Data kurva isothermal Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub>

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
1.53392e-02	68.1212	6.01728e-01	105.0802	9.01148e-01	167.8305
1.52051e-02	68.1346	6.25970e-01	107.7676	8.50527e-01	157.0678
2.51570e-02	70.5042	6.49927e-01	110.8650	8.01356e-01	148.7015
5.03911e-02	73.8894	6.74493e-01	114.2819	7.51185e-01	140.3035
7.32894e-02	75.9074	6.99052e-01	118.0218	7.00846e-01	132.1242
9.92380e-02	77.7146	7.23282e-01	121.8667	6.51083e-01	124.0478
1.24418e-01	79.1907	7.49282e-01	125.7687	6.02216e-01	115.3649
1.49728e-01	80.5305	7.74155e-01	129.5405	5.52347e-01	106.8049
1.75072e-01	81.7644	7.98704e-01	133.2550	5.00492e-01	101.0752
2.00197e-01	82.9186	8.26045e-01	138.0647	4.48548e-01	96.1725
2.25241e-01	84.0346	8.50948e-01	142.7681	3.99450e-01	92.9988
2.50493e-01	85.1213	8.74399e-01	148.0549	3.47855e-01	90.4290
2.75333e-01	86.1943	9.01011e-01	155.1562	2.97627e-01	88.1098
3.00378e-01	87.2641	9.23729e-01	163.0266	2.51657e-01	86.0520
3.52522e-01	89.5439	9.49588e-01	178.5795	1.97849e-01	83.5447
4.02595e-01	91.8247	9.73431e-01	208.0596	1.48065e-01	81.0489
4.51928e-01	94.2890	9.83155e-01	237.5827	9.87609e-02	78.1842
5.01200e-01	97.0990	9.92960e-01	363.9895		
5.49895e-01	100.4832	9.50795e-01	194.8288		



Tabel C.26 Data mesopori metode BJH Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub>

BJH Pore Size Distribution Desorption Data						
Diameter	Pore Volume	Pore Surf	dV(d)	dS(d)	dV(logd)	dS(logd)
[nm]	[cc/g]	Area [m <sup>2</sup> /g]	[cc/nm/g]	[m <sup>2</sup> /nm/g]	[cc/g]	[cc/g]
3.4092	4.2741e-03	5.0147e+00	1.1427e-02	1.3407e+01	8.9610e-02	1.0514e+02
3.8267	1.3829e-02	1.5003e+01	2.0729e-02	2.1668e+01	1.8243e-01	1.9069e+02
4.3325	2.5676e-02	2.5940e+01	2.1512e-02	1.9861e+01	2.1431e-01	1.9786e+02
4.9319	4.6194e-02	4.2581e+01	3.1661e-02	2.5678e+01	3.5903e-01	2.9119e+02
5.6539	6.6633e-02	5.7041e+01	2.5681e-02	1.8169e+01	3.3377e-01	2.3614e+02
6.5787	8.4602e-02	6.7966e+01	1.7053e-02	1.0368e+01	2.5776e-01	1.5672e+02
7.8364	1.0200e-01	7.6849e+01	1.1905e-02	6.0765e+00	2.1419e-01	1.0933e+02
9.6399	1.1901e-01	8.3904e+01	7.9257e-03	3.2887e+00	1.7520e-01	7.2696e+01
12.4227	1.3483e-01	8.8998e+01	4.6253e-03	1.4893e+00	1.3146e-01	4.2330e+01
17.5856	1.5413e-01	9.3388e+01	2.7952e-03	6.3580e-01	1.1172e-01	2.5411e+01
31.0590	2.0214e-01	9.9572e+01	2.3858e-03	3.0854e-01	1.6522e-01	2.1278e+01
157.8752	4.7529e-01	1.0649e+02	1.1693e-03	2.9627e-02	3.3101e-01	8.3867e+00

Tabel C.27 Data kurva isotermal Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:50

Isotherm Data					
Relative Pressure	Volume @ STP	Relative Pressure	Volume @ STP	Relative Pressure	Volume @ STP
	[cc/g]		[cc/g]		[cc/g]
1.36478e-02	111.1112	5.98833e-01	158.3106	8.99362e-01	227.5869
1.51116e-02	112.1895	6.26000e-01	161.4321	8.50977e-01	214.0210
2.63709e-02	117.1504	6.51433e-01	164.8053	8.01092e-01	203.2395
4.91884e-02	122.0326	6.76093e-01	168.5044	7.50571e-01	193.6388
7.65755e-02	125.4806	6.99510e-01	172.4538	7.02161e-01	185.8588
9.92711e-02	127.6046	7.24853e-01	176.6239	6.52471e-01	177.8740
1.24140e-01	129.5563	7.49514e-01	180.9031	6.00497e-01	167.9029
1.49580e-01	131.2991	7.74350e-01	184.8976	5.48266e-01	158.6720
1.75068e-01	132.8605	7.99244e-01	188.8261	5.01193e-01	153.5709
2.00122e-01	134.2814	8.24417e-01	192.9640	4.51299e-01	148.6833
2.25457e-01	135.6350	8.48283e-01	197.6713	3.98940e-01	145.0086
2.50238e-01	136.9116	8.75040e-01	204.0018	3.52241e-01	142.4390
2.75559e-01	138.1843	8.99851e-01	211.1358	2.97505e-01	139.5777
3.00716e-01	139.3985	9.24034e-01	221.0793	2.51802e-01	137.1682
3.48359e-01	141.7240	9.48078e-01	238.4417	1.97762e-01	134.1363
4.02343e-01	144.5418	9.73392e-01	284.8487	1.48347e-01	131.0446
4.52331e-01	147.2677	9.82781e-01	343.5682	9.91046e-02	127.2977
5.01928e-01	150.3000	9.93232e-01	576.0522		
5.50868e-01	153.8633	9.52736e-01	269.5628		

Tabel C.28 Data mesopori metode BJH Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:50

BJH Pore Size Distribution Desorption Data						
Diameter	Pore Volume	Pore Surf	dV(d)	dS(d)	dV(logd)	dS(logd)
[nm]	[cc/g]	Area [m <sup>2</sup> /g]	[cc/nm/g]	[m <sup>2</sup> /nm/g]	[cc/g]	[cc/g]
3.0619	1.9711e-03	2.5750e+00	6.2911e-03	8.2185e+00	4.4315e-02	5.7892e+01
3.4187	6.7347e-03	8.1486e+00	1.1902e-02	1.3926e+01	9.3582e-02	1.0949e+02
3.8414	1.5681e-02	1.7464e+01	2.0097e-02	2.0926e+01	1.7756e-01	1.8489e+02
4.3123	2.5273e-02	2.6361e+01	1.9316e-02	1.7917e+01	1.9158e-01	1.7771e+02
4.8959	4.6606e-02	4.3791e+01	3.1810e-02	2.5989e+01	3.5804e-01	2.9252e+02
5.6543	6.9439e-02	5.9944e+01	2.6982e-02	1.9088e+01	3.5064e-01	2.4805e+02
6.6076	8.6036e-02	6.9991e+01	1.5652e-02	9.4751e+00	2.3763e-01	1.4385e+02
7.8420	1.0127e-01	7.7760e+01	1.0815e-02	5.5163e+00	1.9475e-01	9.9337e+01
9.6223	1.1966e-01	8.5404e+01	8.5436e-03	3.5516e+00	1.8850e-01	7.8360e+01
12.4363	1.3924e-01	9.1705e+01	5.8359e-03	1.8127e+00	1.6033e-01	5.1563e+01
17.4272	1.6252e-01	9.7115e+01	3.6231e-03	8.3159e-01	1.4388e-01	3.2979e+01
31.6913	2.3645e-01	1.0641e+02	3.3438e-03	4.2205e-01	2.3385e-01	2.9516e+01
164.1597	7.3073e-01	1.1845e+02	2.0348e-03	4.9580e-02	5.9888e-01	1.4593e+01



Tabel C.29 Data mikropori metode SF Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:50

Pore width (nm)	dV() (cc/nm/g)	Pore width (nm)	dV() (cc/nm/g)
0.3508	0.80659	0.7475	0.06454
0.3600	0.80650	0.7568	0.06091
0.3692	0.80639	0.7660	0.05645
0.3785	0.80624	0.7752	0.05120
0.3877	0.80605	0.7844	0.04521
0.3969	0.80582	0.7937	0.03858
0.4061	0.80552	0.8029	0.03142
0.4154	0.80516	0.8121	0.02390
0.4246	0.80472	0.8213	0.01620
0.4338	0.80419	0.8306	0.00853
0.4430	0.80355	0.8398	0.00098
0.4523	0.80279	0.8490	0.00641
0.4615	0.80193	0.8582	0.01360
0.4707	0.80096	0.8675	0.02055
0.4799	0.80071	0.8767	0.02721
0.4892	0.80051	0.8859	0.03354
0.4984	0.80106	0.8952	0.03950
0.5076	0.801179	0.9044	0.04506
0.5169	0.801373	0.9136	0.05019
0.5261	0.801588	0.9228	0.05487
0.5353	0.801823	0.9321	0.05907
0.5445	0.802080	0.9413	0.06276
0.5538	0.802357	0.9505	0.06589
0.5630	0.802653	0.9597	0.06840
0.5722	0.802967	0.9690	0.07028
0.5814	0.803296	0.9782	0.07149
0.5907	0.803641	0.9874	0.07205
0.5999	0.803995	0.9967	0.07194
0.6091	0.804355	1.0059	0.07122
0.6184	0.804717	1.0151	0.06994
0.6276	0.805076	1.0243	0.06818
0.6368	0.805425	1.0336	0.06604
0.6460	0.805760	1.0428	0.06367
0.6553	0.806072	1.0520	0.06125
0.6645	0.806356	1.0612	0.05894
0.6737	0.806604	1.0705	0.05682
0.6829	0.806808	1.0797	0.05487
0.6922	0.806961	1.0889	0.05311
0.7014	0.807056	1.0981	0.05153
0.7106	0.807087	1.1074	0.05013
0.7198	0.807047	1.1166	0.04888
0.7291	0.806930	1.1258	0.04777
0.7383	0.806734	1.1351	0.04678

Continued on next page



Pore width [nm]	dV() [cc/m <sup>3</sup> g]	Pore width [nm]	dV() [cc/m <sup>3</sup> g]
1.1443	0.04587	1.7440	0.02004
1.1535	0.04501	1.7533	0.01987
1.1627	0.04416	1.7625	0.01972
1.1720	0.04330	1.7717	0.01956
1.1812	0.04246	1.7809	0.01941
1.1904	0.04162	1.7902	0.01926
1.1996	0.04075	1.7994	0.01911
1.2089	0.03989	1.8086	0.01897
1.2181	0.03919	1.8178	0.01882
1.2273	0.03843	1.8271	0.01869
1.2366	0.03768	1.8363	0.01855
1.2458	0.03697	1.8455	0.01842
1.2550	0.03629	1.8548	0.01829
1.2642	0.03563	1.8640	0.01816
1.2735	0.03501	1.8732	0.01804
1.2827	0.03440	1.8824	0.01792
1.2919	0.03383	1.8917	0.01780
1.3011	0.03328	1.9009	0.01768
1.3104	0.03275	1.9101	0.01756
1.3196	0.03224	1.9193	0.01745
1.3288	0.03175	1.9286	0.01733
1.3380	0.03127	1.9378	0.01722
1.3473	0.03082	1.9470	0.01712
1.3565	0.03039	1.9562	0.01701
1.3657	0.02998	1.9655	0.01690
1.3750	0.02958	1.9747	0.01680
1.3842	0.02920	1.9839	0.01669
1.3934	0.02884	1.9932	0.01659
1.4026	0.02850	2.0024	0.01649
1.4119	0.02816	2.0116	0.01640
1.4211	0.02785	2.0208	0.01630
1.4303	0.02754	2.0301	0.01621
1.4395	0.02725	2.0393	0.01611
1.4488	0.02696	2.0485	0.01602
1.4580	0.02668	2.0577	0.01593
1.4672	0.02641	2.0670	0.01585
1.4764	0.02614	2.0762	0.01576
1.4857	0.02587	2.0854	0.01568
1.4949	0.02561	2.0947	0.01560
1.5041	0.02536	2.1039	0.01552
1.5134	0.02510	2.1131	0.01544
1.5226	0.02486	2.1223	0.01537
1.5318	0.02461	2.1316	0.01529
1.5410	0.02437	2.1408	0.01522
1.5503	0.02414	2.1500	0.01515
1.5595	0.02391	2.1592	0.01508
1.5687	0.02368	2.1685	0.01501
1.5779	0.02346	2.1777	0.01495
1.5872	0.02324	2.1869	0.01488
1.5964	0.02302	2.1961	0.01481
1.6056	0.02281	2.2054	0.01474
1.6149	0.02261	2.2146	0.01467
1.6241	0.02240	2.2238	0.01461
1.6333	0.02220	2.2331	0.01454
1.6425	0.02200	2.2423	0.01447
1.6518	0.02181	2.2515	0.01440
1.6610	0.02162	2.2607	0.01433
1.6702	0.02143	2.2700	0.01426
1.6794	0.02125	2.2792	0.01418
1.6887	0.02107	2.2884	0.01411
1.6979	0.02089	2.2976	0.01404
1.7071	0.02071	2.3069	0.01396
1.7163	0.02054	2.3161	0.01389
1.7256	0.02037	2.3253	0.01381
1.7348	0.02020	2.3345	0.01374

Continued on next page

Tabel C.30 Data kurva isothermal Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
1.36353e-02	84.7859	6.01597e-01	122.7184	8.99710e-01	189.5772
1.51140e-02	85.6296	6.24661e-01	124.0314	8.49686e-01	170.6267
2.52925e-02	89.5040	6.49139e-01	125.6520	7.98832e-01	155.6711
4.84709e-02	94.1134	6.73618e-01	127.4752	7.48749e-01	145.1399
7.61397e-02	97.4362	6.98473e-01	129.5354	7.01133e-01	138.2822
9.93333e-02	99.4982	7.26370e-01	132.2449	6.50930e-01	132.6637
1.23919e-01	101.3348	7.51019e-01	135.0043	5.99646e-01	127.8587
1.49274e-01	102.9627	7.75494e-01	138.0956	5.51239e-01	123.9983
1.74587e-01	104.4233	7.99768e-01	141.6305	5.00727e-01	121.0860
1.99303e-01	106.0288	8.23657e-01	145.8637	4.50808e-01	118.0416
2.24869e-01	107.3187	8.49704e-01	151.6848	3.99751e-01	115.5908
2.50130e-01	108.4723	8.73319e-01	158.3923	3.48077e-01	113.4047
2.75295e-01	109.5306	8.98131e-01	167.3836	3.01449e-01	111.4201
3.00416e-01	110.5358	9.23229e-01	179.1635	2.49725e-01	109.0241
3.48758e-01	112.3616	9.48143e-01	195.0875	1.98628e-01	106.4432
3.98799e-01	114.1687	9.74085e-01	230.5816	1.49049e-01	103.3854
4.48696e-01	115.9682	9.93150e-01	279.8367	1.00169e-01	99.6376
4.98528e-01	117.8911	9.93124e-01	537.0795		
5.51893e-01	120.2294	9.51948e-01	221.3786		



Tabel C.31 Data mesopori metode BJH Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100

Radius [Å]	Pore Volume [cc/g]	Pore Surf Area [m <sup>2</sup> /g]	dV(r) [cc/Å/g]	dS(r) [m <sup>2</sup> /Å/g]	dV(logr) [cc/g]	dS(logr) [cc/g]
17.0700	2.7921e-03	3.2713e+00	1.4331e-03	1.6791e+00	5.6269e-02	6.5927e+01
19.1536	7.4300e-03	8.1142e+00	2.0902e-03	2.1825e+00	9.2078e-02	9.6147e+01
21.5991	1.1106e-02	1.1518e+01	1.3759e-03	1.2740e+00	6.8340e-02	6.3281e+01
24.4919	1.7485e-02	1.6727e+01	2.0485e-03	1.6728e+00	1.1537e-01	9.4210e+01
28.1194	2.5712e-02	2.2579e+01	1.9868e-03	1.4131e+00	1.2841e-01	9.1329e+01
32.8431	3.5542e-02	2.8565e+01	1.8525e-03	1.1281e+00	1.3979e-01	8.5125e+01
38.9169	4.8032e-02	3.4984e+01	1.8256e-03	9.3822e-01	1.6317e-01	8.3857e+01
47.5667	6.8268e-02	4.3492e+01	1.9350e-03	8.1358e-01	2.1107e-01	8.8748e+01
61.4663	9.7007e-02	5.2843e+01	1.6573e-03	5.3925e-01	2.3299e-01	7.5811e+01
86.8289	1.3181e-01	6.0859e+01	1.0424e-03	2.4011e-01	2.0582e-01	4.7409e+01
156.5897	1.8657e-01	6.7853e+01	5.1594e-04	6.5897e-02	1.7867e-01	2.2821e+01
805.9807	6.9474e-01	8.0463e+01	4.2609e-04	1.0573e-02	6.1572e-01	1.5279e+01

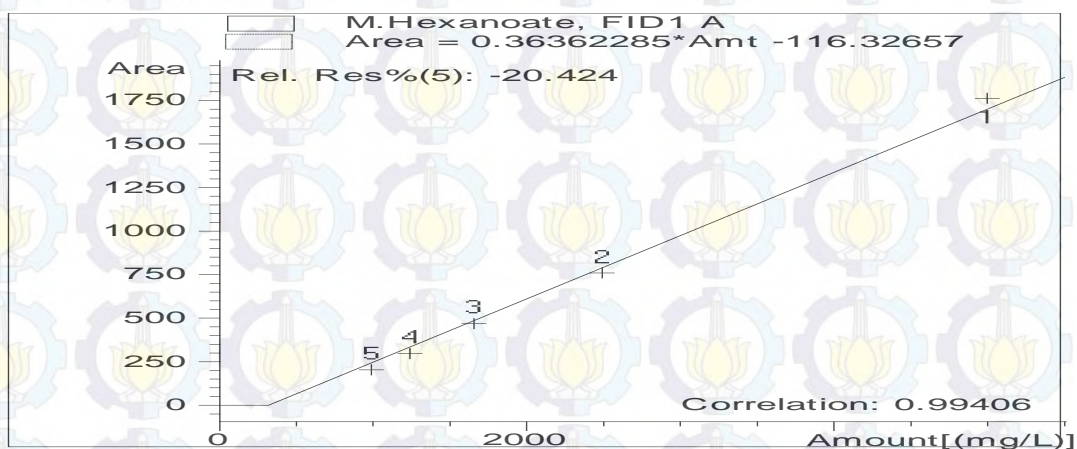
Tabel C.32 Data mikropori metode SF Al(0,3)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100

Half pore width [Å]	dV() [cc/Å/g]	Half pore width [Å]	dV() [cc/Å/g]
1.7539	0.12036	3.7838	0.00005
1.8000	0.12036	3.8299	0.00005
1.8461	0.12036	3.8760	0.00006
1.8923	0.12036	3.9222	0.00007
1.9384	0.12036	3.9683	0.00008
1.9845	0.12036	4.0144	0.00010
2.0307	0.12036	4.0606	0.00011
2.0768	0.12036	4.1067	0.00013
2.1229	0.12036	4.1528	0.00014
2.1691	0.12036	4.1989	0.00016
2.2152	0.12036	4.2451	0.00019
2.2613	0.12036	4.2912	0.00021
2.3075	0.00000	4.3374	0.00024
2.3536	0.00000	4.3835	0.00026
2.3997	0.00000	4.4296	0.00030
2.4459	0.00000	4.4758	0.00033
2.4920	0.00000	4.5219	0.00037
2.5381	0.00000	4.5681	0.00041
2.5843	0.00000	4.6142	0.00045
2.6304	0.00000	4.6603	0.00050
2.6765	0.00000	4.7065	0.00055
2.7227	0.00000	4.7526	0.00060
2.7688	0.00000	4.7987	0.00066
2.8149	0.00000	4.8449	0.00072
2.8611	0.00000	4.8910	0.00079
2.9072	0.00000	4.9371	0.00086
2.9533	0.00000	4.9833	0.00093
2.9995	0.00000	5.0294	0.00101
3.0456	0.00000	5.0755	0.00109
3.0918	0.00000	5.1217	0.00117
3.1379	0.00000	5.1678	0.00126
3.1840	0.00000	5.2139	0.00136
3.2302	0.00000	5.2601	0.00145
3.2763	0.00001	5.3062	0.00156
3.3224	0.00001	5.3523	0.00166
3.3686	0.00001	5.3985	0.00177
3.4147	0.00001	5.4446	0.00188
3.4608	0.00001	5.4907	0.00200
3.5070	0.00002	5.5369	0.00212
3.5531	0.00002	5.5830	0.00224
3.5992	0.00002	5.6291	0.00237
3.6454	0.00003	5.6753	0.00250
3.6915	0.00003	5.7214	0.00263
3.7376	0.00004	5.7675	0.00276

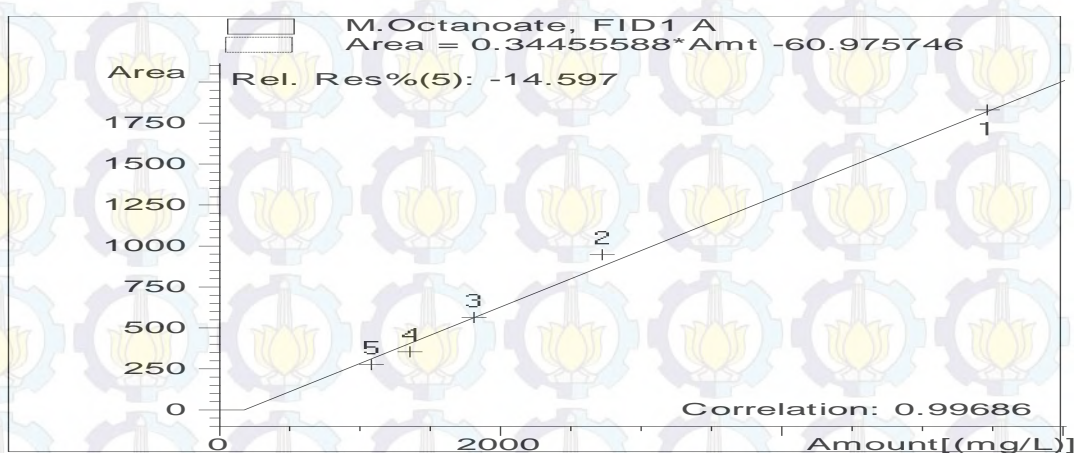
Continued on next page



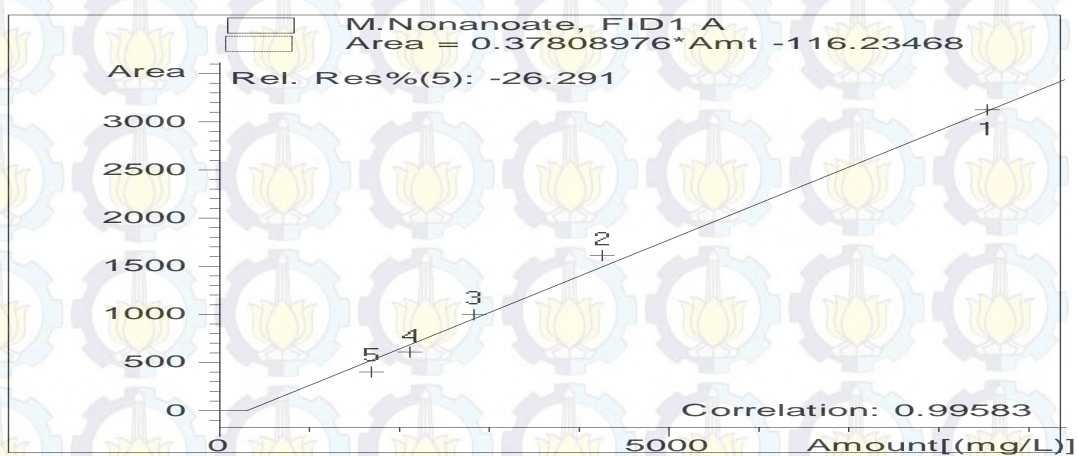
#### 4. Gas Chromatography (GC)



Gambar C.1 Kurva kalibrasi standar metil heksanoat

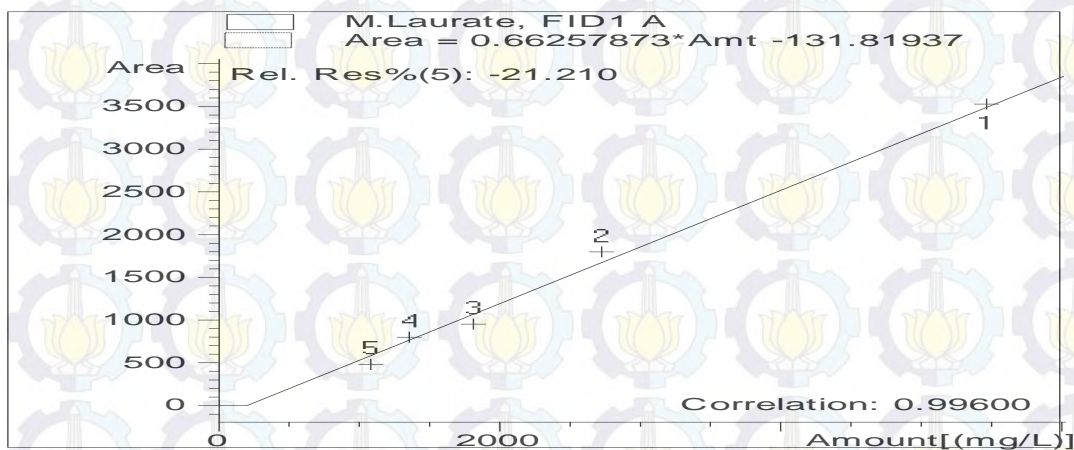


Gambar C.2 Kurva kalibrasi standar metil oktanoat

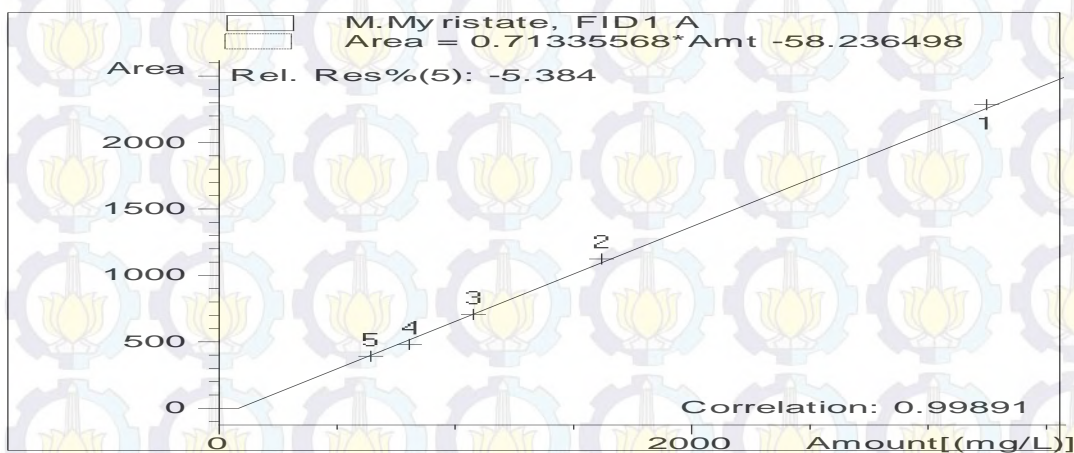


Gambar C.3 Kurva kalibrasi standar metil nonanoat

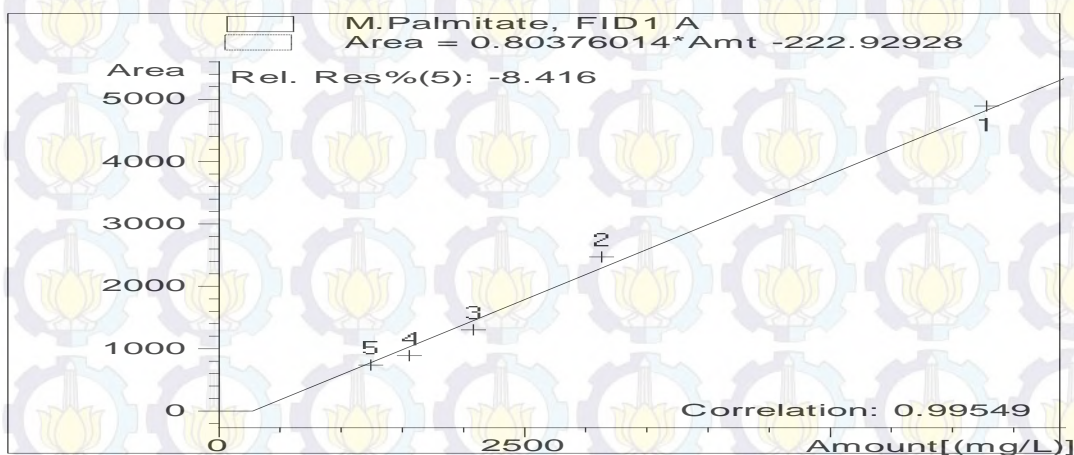




Gambar C.4 Kurva kalibrasi standar metil laurat

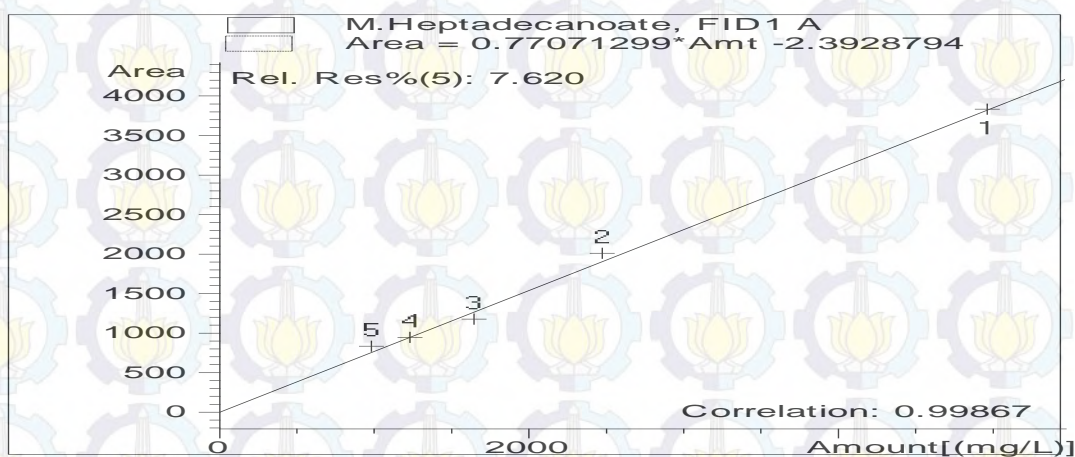


Gambar C.5 Kurva kalibrasi standar metil miristat

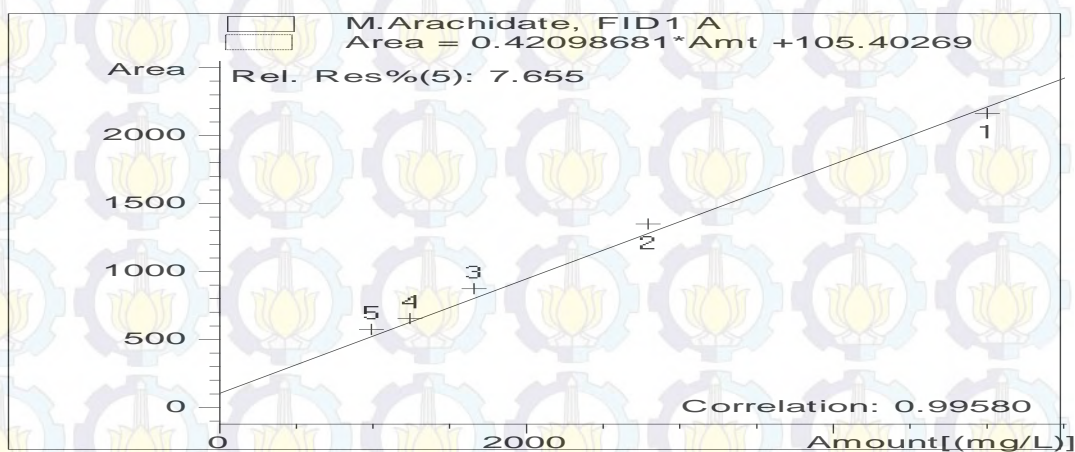


Gambar C.6 Kurva kalibrasi standar metil palmitat





Gambar C.7 Kurva kalibrasi standar metil heptadekanoat



Gambar C.8 Kurva kalibrasi standar metil arakhidat

Tabel C.33 Data GC reaksi esterifikasi dengan katalis UiO-66-NH<sub>2</sub>

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ (mg/L) ]	Grp	Name
5.091	-	-	-	-	-	M.Hexanoate
6.381	-	-	-	-	-	M.Octanoate
7.803	VB T+	183.59441	4.31936	793.01031	-	M.Nonanoate
9.955	VV X+	829.59332	1.74907	1451.01654	-	M.Laurate
12.468	BV T+	6968.22607	1.41354	9849.87261	-	M.Myristate
16.006	VV T+	4.01538e5	1.24484	4.99852e5	-	M.Palmitate
19.802	VV T+	5.98780e4	1.29755	7.76949e4	-	M.Heptadecanoate
20.143	VV T+	2.43574e5	3.19227e-1	7.77555e4	-	M.Oleat
20.818	VV T+	2.72414e4	4.82656e-1	1.31482e4	-	M.Stearate
31.717	-	-	-	-	-	M.Arachidate
Totals :				6.80545e5	-	



Tabel C.34 Data GC reaksi esterifikasi dengan katalis Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub>

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ (mg/L) ]	Grp	Name
5.091		-	-	-		M.Hexanoate
6.381		-	-	-		M.Octanoate
7.572	BB +	121.48373	5.17547	628.73538		M.Nonanoate
9.701	PB +	886.01721	1.73380	1536.17455		M.Laurate
12.193	PB +	1.22179e4	1.40851	1.72090e4		M.Myristate
15.754	VB +	5.03431e5	1.24470	6.26622e5		M.Palmitate
19.556	PV +	1.45244e5	1.29752	1.88457e5		M.Heptadecanoate
19.896	VV +	2.95731e5	3.19253e-1	9.44128e4		M.Oleat
21.521	VB +	5459.27832	4.80456e-1	2622.94169		M.Stearate
26.121	BB +	1892.73486	2.24309	4245.57767		M.Arachidate
Totals :				9.35735e5		

Tabel C.35 Data GC reaksi esterifikasi dengan katalis Al(0,5)-UiO-66-NH<sub>2</sub> 1:100

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ (mg/L) ]	Grp	Name
5.091		-	-	-		M.Hexanoate
6.517	BP +	20.69304	11.45440	237.02623		M.Octanoate
7.699		-	-	-		M.Nonanoate
9.901		-	-	-		M.Laurate
12.355	BB +	414.31995	1.59886	662.44155		M.Myristate
16.028	VV +	893.75018	1.55448	1389.31928		M.Palmitate
19.449	VV +	1.10736e4	1.29778	1.43711e4		M.Heptadecanoate
20.280	VV +	3107.15723	3.07951e-1	956.85351		M.Oleat
21.021	VV +	553.74414	4.56083e-1	252.55324		M.Stearate
25.785	BB +	7.29099e4	2.37194	1.72938e5		M.Arachidate
Totals :				1.90807e5		



## BIODATA PENULIS



Penulis mempunyai nama lengkap **Embun Rachma Haqiqi**, dilahirkan di Malang, 17 Juli 1991, merupakan putri dari Prasetyo dan Sri Hartini. Penulis yang merupakan anak pertama dari dua bersaudara, memiliki adik laki-laki yang bernama Alam Lazuardi. Penulis telah menempuh pendidikan formal di TK ABA III Sumber Porong Lawang (1995), SD Negeri 1 Sumber Porong Lawang (1997), SMP Negeri I Lawang (2003), dan SMA Negeri I Lawang (2006). Pada tahun 2009, penulis diterima di Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Malang melalui jalur PMDK. Penulis mengambil bidang minat Kimia Fisik dibawah bimbingan Dr. Fauziatul Fajaroh, M.S dengan judul “Pengaruh pH Elektrolit terhadap Karakter Nanopartikel Magnetit yang Disintesis secara Elektrokimia dan Uji Katalitiknya pada Reaksi Oksidasi Rhodamin B dan Metilen Biru oleh Hidrogen Peroksida” (2009-2013). Selanjutnya, penulis menempuh program Magister di Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember pada tahun 2014 dengan bidang minat Kimia Anorganik. Penulis dapat dihubungi melalui alamat email [embun.haqiqi13@mhs.chem.ac.id](mailto:embun.haqiqi13@mhs.chem.ac.id).